

ELEKTROCHEMISCHER AUFBAU UND ABBAU DER PASSIVSCHICHT DES NICKELS IN SAURER LÖSUNG

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität

Berlin

1964

vorgelegt von

Kurt Arnold

aus

Leipzig

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e. V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

ELEKTROCHEMISCHER AUFBAU UND ABBAU DER PASSIVSCHICHT DES NICKELS IN SAURER LÖSUNG

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität

Berlin

vorgelegt von

Kurt Arnold

aus

Leipzig

1. Gutachter: Professor Dr. K. Vetter

2. Gutachter: Professor Dr. I. N. Stranski

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juni 1964

Tag der Promotion: 29. JULI 1964



Inhaltsübersicht

I.	Einleitung	5
1.	Der Begriff der elektrochemischen Passivität	5
2.	Bisherige Untersuchungen	7
3.	Problemstellung	9
II.	Versuchsanordnung	10
1.	Meßzelle und Elektroden	10
a)	Umlaufapparat	10
b)	Korrosionsmessungen	12
2.	Die elektrischen Meßanordnungen	13
a)	Potentiostatische Messungen	13
b)	Galvanostatische Einschaltmessungen	15
3.	Elektrolyt und Versuchsbedingungen	17
III.	Experimentelle Untersuchungen	18
A)	Das FLADE-Potential des Nickels	18
1.	Quasistationäre, potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurven	18
a)	Meßprinzip	18
b)	Meßergebnisse	18
2.	Potential-Zeit-Kurven (galvanostatische Ladekurven) der Passivierung	24
a)	Meßprinzip	24
b)	Bestimmung des ohmschen Spannungsabfalles η_{Ω}	24
c)	Meßergebnisse	27
3.	Potential-Zeit-Kurven der Aktivierung	30
a)	Meßprinzip	30
b)	Ausschaltaktivierung	31
c)	Kathodische Aktivierung	34

B) Die Korrosion des passiven Nickels im nichtstationären Zustand und die Passivschichtdicke des Nickels	34
1. Messungen mit einer potentiostatischen Doppelimpulsmethode	35
a) Meßprinzip	35
b) Meßergebnisse	37
2. Chemisch-quantitative Analyse der potentiostatischen Ladekurven (Stromdichte-Zeit-Kurven) des passiven Nickels	40
a) Meßprinzip	40
b) Meßergebnisse	41
IV. Diskussion	43
1. Zum FLADE-Potential des Nickels	43
2. Die Passivierung des Nickels	44
3. Die Dicke der Passivschicht	54
V. Zusammenfassung	56
VI. Literatur	57

I. Einleitung

1. Der Begriff der elektrochemischen Passivität ¹⁻³⁾

Die Passivitätsuntersuchungen, die bisher vornehmlich am Eisen*) durchgeführt wurden, ergaben, daß als Ursache der Passivität die Ausbildung einer oxydischen, porenfreien ⁵⁾ Deckschicht angesehen werden muß.

Taucht man eine Metallelektrode in einen Elektrolyten ein, so geht unter der Voraussetzung, daß das Potential hinreichend positiv ist, das Metall im aktiven Zustand direkt nach der Reaktion $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z \cdot e^-$ unter Hydratation in Lösung. In einem stark oxydierenden Elektrolyten oder bei einem hinreichend großen anodischen Strom bildet sich bei einem bestimmten, für das Metall und den pH-Wert des Elektrolyten charakteristischen Potential ϵ_F , dem FLADE-Potential**), die passive, oxydische und porenfreie Deckschicht aus. Dadurch befindet sich das Metall nicht mehr mit dem Elektrolyten in Berührung, so daß der unmittelbare Übergang eines Metallions vom Metall in den Elektrolyten verhindert wird. Das Verhalten solch einer passiven Metallelektrode wird ausschließlich durch die Eigenschaften der Passivschicht bestimmt.

Für den Übergang von dem aktiven in den passiven Zustand eines Metalls ist die Form der Stromdichte-Potential-Kurve charakteristisch, wie sie schematisch in Abb.1 dargestellt ist. Bei Potentialen ϵ_h oberhalb des FLADE-Potentials ϵ_F ($\epsilon_h > \epsilon_F$) wird die Passivschicht gebildet, wobei meistens die anodische Stromdichte i um mehrere Zehnerpotenzen abfällt, da meist die Korrosionsgeschwindigkeit der Passivschicht sehr viel kleiner als die des aktiven Metalles ist. Diesen Abfall der Korrosionsstromdichte schlägt WAGNER ⁷⁾ zur phänomenologischen Definition der Passivität vor. Er tritt aber nicht in allen Fällen einer porenfreien Deckschichtbildung auf und wird auch bei anderen elektrochemischen Vorgängen

*) Ausführliche Literaturhinweise bei VETTER und ARNOLD ⁴⁾

**) Nach FLADE ⁶⁾, der dieses kritische Potential zuerst beobachtete

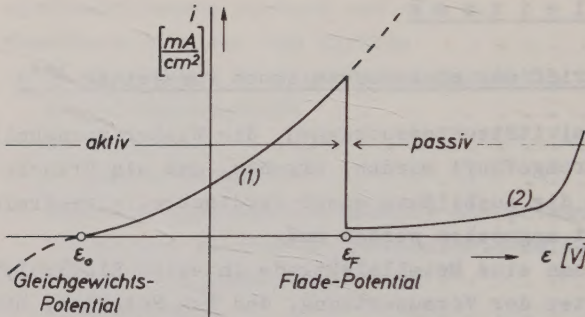


Abb.1 Charakteristischer schematischer Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven beim Übergang vom aktiven (1) in den passiven (2) Zustand eines Metalles

beobachtet. Eine allseitig befriedigende Definition der Passivität konnte bisher noch nicht gefunden werden.

Da die Passivschicht bei Potentialen oberhalb des FLADE-Potentials ϵ_F , $\epsilon_h > \epsilon_F$, gebildet und unterhalb ϵ_F , $\epsilon_h < \epsilon_F$, reduziert wird, sollte dieses FLADE-Potential thermodynamisch aus der Bildungsenthalpie und der Bildungsentropie des Passivoxides berechnet werden können.

Nach VETTER ¹⁾ werden die Eigenschaften eines passiven Metalles im wesentlichen neben dem FLADE-Potential ϵ_F durch die Korrosionsstromdichte i_k im Passivzustand, durch die Dicke, chemische Zusammensetzung und Struktur der Passivschicht und durch deren Ionen- und Elektronenleitfähigkeit bestimmt.

Die ersten Beobachtungen ⁸⁾ des passiven Zustandes an Metallen, besonders am Eisen, gehen bis auf HISINGER und BERZELIUS ⁹⁾, SCHÖNBEIN ¹⁰⁾, der auch den Namen "Passivität" einführte, FARADAY ¹¹⁾, HITTORF ¹²⁾, Le BLANC ¹³⁾ u.a. zurück. Die bereits 1836 von SCHÖNBEIN und FARADAY ¹¹⁾ entwickelte Oxydhauttheorie der Passivität wird noch heute anerkannt.

2. Bisherige Untersuchungen

Über die Passivität des Nickels in sauren, halogenidfreien Elektrolyten liegen außer einigen älteren Arbeiten ¹⁴⁾ aus der jüngsten Zeit Untersuchungen von HAUFFE und PFEIFFER ¹⁵⁾, LANDSBERG und HOLLNAGEL ¹⁶⁾, OKAMOTO und Mitarbeitern ^{17,18)}, SCHWABE und DIETZ ¹⁹⁾, PIONTELLI und SERRAVALLE ²⁰⁾, VETTER und ARNOLD ^{21,22)}, OSTERWALD und FELLER ²³⁾, TRUEB, TRÜMLER und IBL ²⁴⁾, BARTLETT und Mitarbeitern ²⁵⁾ und EPELBOIN ²⁶⁾ vor.

Die in der Literatur bekannten Angaben über das FLADE-Potential des Nickels weichen beträchtlich voneinander ab. ROTHMUND und EISENKOLB ²⁷⁾ erhalten durch Aufnahme von Stromspannungs-Kurven bei vorgegebener Badspannung, also weder bei galvanostatischen noch bei potentiostatischen Bedingungen, in Schwefelsäure ein pH-unabhängiges Passivierungspotential $\epsilon_F = 0,34$ V mit einer sehr schlechten Reproduzierbarkeit. GEORGI ²⁸⁾ berichtet von galvanostatischen Stromdichte-Potential-Kurven des Nickels, die z.B. in $0,25 \text{ n H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ n NiSO}_4$ ($\text{pH} = 1,0$) bei 25°C einen Potentialsprung von etwa $0,3$ V auf $1,5$ V besitzen. TRÜMLER, MEYER und SAXER ²⁹⁾ bestimmen das FLADE-Potential des Nickels durch Einschachtelung des Überganges aus dem aktiven in den passiven Zustand und umgekehrt unter potentiostatischen Bedingungen. Die auf diese Weise ermittelten Werte sind aber sehr schlecht reproduzierbar und für verschiedene Nickelsorten sehr unterschiedlich, was auf die verschiedenen Verunreinigungen der Elektrodenmaterialien zurückgeführt wird. Die angegebenen FLADE-Potentiale schwanken z.B. in $0,2 \text{ n H}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ n NiSO}_4$ bei 25°C für verschiedene Nickelsorten in dem Potentialbereich von $\epsilon_h = 0,286$ V bis $0,786$ V. KATZ ³⁰⁾ findet bei der Aufnahme von Potential-Zeit-Kurven der Passivierung in $0,1 \text{ n}$ Natriumacetatlösung ($\text{pH} = 3,4$) mit einer Passivierungsstromdichte $i = 1,1 \text{ mA/cm}^2$ nach vorhergegangener kathodischer Polarisation ein Passivierungspotential ϵ_F (Haltepunkt) bei etwa $0,3$ V. KOLOTYRKIN ³¹⁾ stellt in $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ bei $\epsilon_h = 0,15$ V ein Strommaximum in der potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurve fest, das als Maximum der Korrosion bezeichnet wird und betrachtet dieses Potential als den Beginn der Passivität. Dagegen wird von

OKAMOTO und Mitarbeitern ³²⁻³⁴) ein FLADE-Potential des Nickels von $\epsilon_F = 0,48$ V bei pH = 0 angegeben. OSTERWALD und UHLIG ³⁵) ermitteln in Schwefelsäure (pH = 0 bis 4) in den Stromdichte-Potential-Kurven ein Stromdichtemaximum bei $\epsilon_h = 0,125 - 0,059 \cdot \text{pH}$ (V).

Über die Korrosionsstromdichte im nichtstationären Zustand enthält die vorhandene Literatur keine Angaben für das passive Nickel. Die Kenntnisse über die Schichtdicke am passiven Nickel sind sehr gering. TRONSTAD ³⁶) hat nach einer optischen Methode, bei der die optische Polarisierung des an der passiven Nickeloberfläche reflektierten Lichtes verfolgt wird, an anodisch in saurer Sulfatlösung passiviertem Nickel die Schichtdicke auf 50 bis 80 Å geschätzt. Nach PFISTERER, POLITYCKY und FUCHS ³⁷) haben Passivschichten an dünnsten Nickelfilmen eine Dicke von maximal etwa 12 Å. SCHWABE und DIETZ ¹⁹) schleifen die Nickelelektrode mit einer Korundscheibe während der anodischen Polarisierung und beobachten trotzdem eine Passivierung der Elektrode. Sie berechnen aus den über längere Zeit durch Schleifen abgetragenen Nickel-mengen, daß unter den vorliegenden Bedingungen in 10^{-2} s etwa eine Atomschicht abgetragen wird. Diese Vorstellung, daß die Elektrodenoberfläche Atomschicht für Atomschicht abgeschliffen wird, ist jedoch nicht korrekt. Es wird in 10^{-2} s zwar die einer Atomschicht entsprechende Menge abgetragen, nicht aber eine passive Atomschicht selbst. Da die Körnung der Schleifscheibe sicher um Zehnerpotenzen größer als die Dicke der Passivschicht ist, wird die Elektrodenoberfläche in einer Tiefe der Körnung aufgerissen und damit nicht nur die Passivschicht, sondern auch das darunterliegende reine und aktive Metall abgetragen. Da die während dieser 10^{-2} s fließende Elektrizitätsmenge kleiner als die zum Aufbau einer monomolekularen Passivschicht erforderliche Elektrizitätsmenge ist, folgern SCHWABE und DIETZ ¹⁹) mit dieser nicht korrekten Annahme, daß eine Oxydschicht als selbständige Phase nicht die Ursache der Passivität sein kann. Sie interpretieren deshalb das Verhalten des passiven Nickels unter der Annahme einer chemisorbierten Sauerstoffschicht.

3. Problemstellung

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, das FLADE-Potential des Nickels, bei dem die Passivschicht gebildet bzw. reduziert wird, in Schwefelsäure mit verschiedenen pH-Werten nach verschiedenen, voneinander unabhängigen Meßmethoden zu bestimmen und die Dicke der Passivschicht in Abhängigkeit vom Potential zu untersuchen, um zu einem späteren Zeitpunkt mit diesen und anderen Ergebnissen detaillierte Vorstellungen über die chemische Zusammensetzung der Passivschicht, über den Potentialverlauf durch die Passivschicht und durch die benachbarten Phasengrenzen und über den Mechanismus der Korrosion und Sauerstoffüberspannung des passiven Nickels entwickeln zu können.

II. Versuchsanordnung

1. Meßzelle und Elektroden

a) Umlaufapparatur

Die Messungen des FLADE-Potentials und der nichtstationären Vorgänge mit der potentiostatischen Doppelimpulsmethode wurden in einer Umlaufapparatur mit einem Fassungsvermögen von etwa 50 cm^3 durchgeführt, in der der Elektrolyt bei konstanter Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min an der Elektrode vorbeiströmt, um unter möglichst konstanten und definierten Diffusionsverhältnissen vor der Elektrodenoberfläche zu arbeiten. Diese Apparatur, die ähnlich bereits von VETTER³⁸⁾ beschrieben und ebenfalls in früheren Untersuchungen^{21,22,39)} verwendet wurde, ist in Abb.2 schematisch dargestellt.

In Schliff 1 sitzt der schraubenförmige Rührer Rü mit einer Quecksilberdichtung Hg, der durch einen Synchronmotor M an-

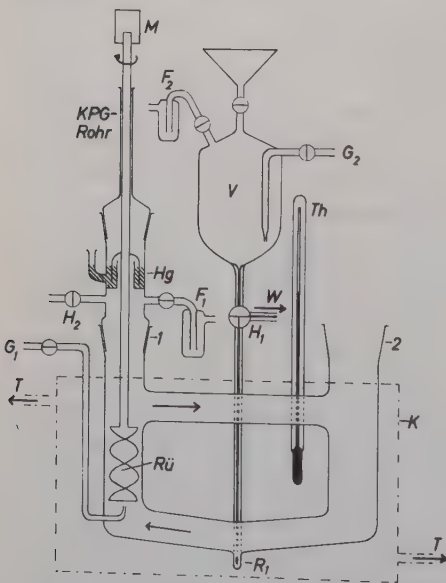


Abb.2 Schematische Darstellung der Umlaufapparatur

getrieben wird. In Schliff 2 wird das Elektrodensystem eingesetzt. Von der Seite führt ein Glasrohr G_1 in die Apparatur, das an seinem Ende zu einer Kapillare ausgezogen ist und durch das Reinstickstoff eingeleitet wird. Von unten führt ein Kapillarrohr R_1 in das Gefäß, das zum Absaugen der Lösung über den Dreibegehahn H_1 durch eine Wasserstrahlpumpe W bzw. zum Einpressen des Elektrolyten mit Reinstickstoff aus dem Vorratsgefäß V

dient, in dem die Lösung vorher durch Spülen mit Reinststickstoff (G_2) von dem vorhandenen Sauerstoff befreit werden kann. Die Gasfallen F_1 und F_2 sind mit Wasser gefüllt und verhindern weitgehend die Rückdiffusion des Luftsauerstoffes in den Meßraum bzw. in das Vorratsgefäß V bei Stickstoffspülung. Die Apparatur ist in eine Plexiglas-Küvette K eingekittet, die von einem HAAKE-Ultrathermostaten T auf einer Temperatur von $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ gehalten wird.

Das Elektrodensystem besteht aus der Meßelektrode M, der Gegenelektrode G und der Bezugselektrode B. Als Meßelektrode M dienten Platindrähte von 0,1 mm Durchmesser und 4 mm bzw. 20 mm Länge, deren Enden zur Halterung in Glasröhrchen eingeschmolzen waren und auf denen Nickel elektrolytisch in einer Stärke von etwa 0,2 mm abgeschieden wurde. Die Elektroden

hatten somit eine geometrische Oberfläche von $0,1\text{ cm}^2$ bzw. $0,5\text{ cm}^2$. Die Vernickelung erfolgte in einem Bad folgender Zusammensetzung,

52,5 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$

25,5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$

6,0 g H_3BO_3

0,6 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

300 cm^3 Wasser,

bei einer Temperatur von 33°C

und einer kathodischen Strom-

dichte von 24 mA/cm^2 unter

Rührung 16 Stunden lang. Sämt-

liche verwendeten Chemikalien

waren p.a.-Substanzen, das

Wasser bidestilliert. Die

Oberflächen hatten unter die-

sen Bedingungen ein mattes

Aussehen. Als Gegenelektrode G,

über die der Polarisations-

strom I der Meßelektrode M

fließt, wurde ein Platindraht

von etwa $0,5\text{ cm}^2$ Oberfläche

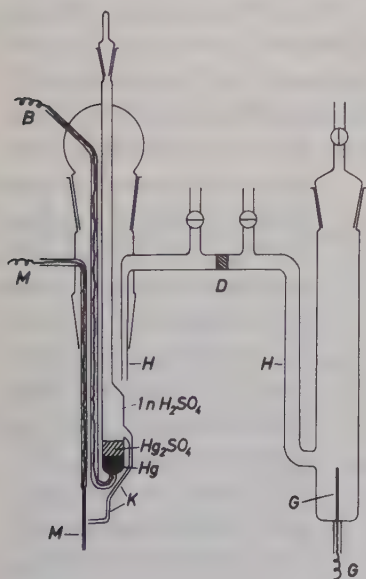


Abb.3 Schematische Anordnung des Elektrodensystems, bestehend aus Meßelektrode M, Gegenelektrode G und Bezugselektrode B

verwendet, der zum Fernhalten des kathodisch gebildeten H_2 und H_2O_2 von dem Meßelektrodenraum durch eine Glasfritte bzw. ein Tondiaphragma D getrennt war. Die Verbindung von Anodenraum (Meßelektrodenraum) und Kathodenraum (Gegenelektrodenraum) erfolgte über den Heber H, wie es in Abb.3 gezeigt ist.

Das Potential der Meßelektrode wurde gegen eine $Hg/Hg_2SO_4/1\text{ n } H_2SO_4$ -Bezugselektrode B gemessen, die in einer feinen, mit $1\text{ n } H_2SO_4$ gefüllten HABER-LUGGIN-Kapillare K dicht vor der Meßelektrode M endet. Die Bezugselektrode tauchte ebenfalls in den Elektrolyten ein und wurde somit auch auf der konstanten Meßtemperatur gehalten.

b) Korrosionsmessungen

Die chemisch-quantitative Analyse der potentiostatischen Ladekurven (Stromdichte-Potential-Kurven) des passiven Nickels wurde in einer Glasapparatur durchgeführt, wie sie in Abb.4 schematisch dargestellt ist. Drei konzentrisch angeordnete Glasbecher A, B und C mit einem Fassungsvermögen von je etwa 60 cm^3 (50 mm Durchmesser, etwa 65 mm hoch) dienten als Meß-

elektrodenräume (Anodenräume), in die der zur Messung verwendete Elektrolyt eingefüllt wurde. Die Glasbecher A, B und C tauchten in ein Gefäß E (Gegenelektrodenraum, Kathodenraum) ein, das mit $1\text{ n } H_2SO_4$ gefüllt war und in dem sich die Gegenelektrode G befand. Die elektrische Verbindung zwischen den Anodenräumen A, B oder C und dem Kathodenraum E erfolgte durch in die Wände der Glasbecher

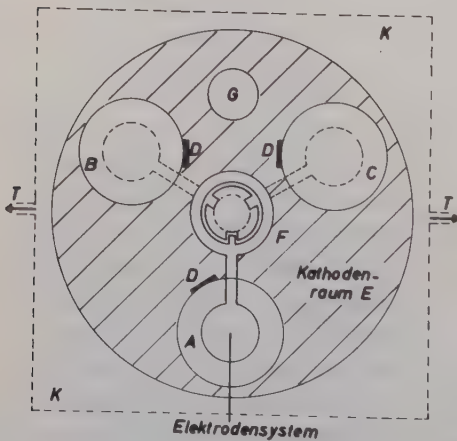


Abb.4 Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung der Korrosion

eingeschmolzene Tondiaphragmen D. Eine mechanische Vorrichtung F erlaubte ein schnelles Umsetzen des Elektrodensystems in die drei verschiedenen Meßelektrodenräume A, B oder C. Die Apparatur war in eine Plexiglasküvette K eingekittet, die von einem HAAKE-Ultrathermostaten T auf einer Temperatur von $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ gehalten wurde.

Das Elektrodensystem bestand aus der Meßelektrode und der Bezugselektrode mit HABER-LUGGIN-Kapillare und war prinzipiell der in Abb.3 schematisch dargestellten Anordnung ähnlich. Als Meßelektrode diente ein Nickelblech (Nickel S der Firma VAKUUMSCHMELZE-Hanau, Verunreinigungen $< 0,03 \%$) von 25 mm Breite und 45 mm Länge, das mit LEGUVAL in ein Glasröhrchen eingekittet war. Diese Elektrode hatte somit eine geometrische Oberfläche von $22,5 \text{ cm}^2$. Die Gegenelektrode wurde durch einen Platindraht von etwa 1 cm^2 Oberfläche gebildet, die sich in dem Kathodenraum (Gegenelektrodenraum) E befand. Das Potential der Meßelektrode wurde wiederum mittels einer feinen HABER-LUGGIN-Kapillare gegen eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ -Bezugselektrode gemessen.

2. Die elektrischen Meßanordnungen

a) Potentiostatische Messungen

Bei der potentiostatischen Methode gibt man der Meßelektrode ein bestimmtes Potential ε_h vor und mißt den sich einstellenden Strom I. Zur Aufnahme der potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven, für die Messungen mit einer potentiostatischen Doppelimpulsmethode und zur Aufnahme der potentiostatischen Ladekurven (Stromdichte-Zeit-Kurven) wurde deshalb die in Abb.5 schematisch dargestellte Regelschaltung aufgebaut.

Das Potential ε_h der Meßelektrode M wurde über eine HABER-LUGGIN-Kapillare gegen eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ -Bezugselektrode B mit dem Gleichspannungs-Meßverstärker V_1 (KNICK-Berlin, Type 4L, Eingangswiderstand $10^{10} \Omega$) praktisch stromlos gemessen und der zeitliche Verlauf $\varepsilon_h(t)$ mit dem Zweifach-Tintenschreiber Schr registriert. Damit der Schreiber das auf die

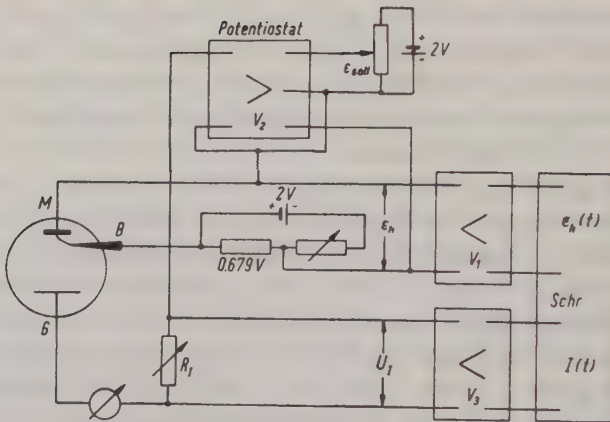


Abb.5 Elektrisches Blockschaltbild der potentiostatischen Meßanordnung

Normalwasserstoffelektrode bezogene Potential ϵ_h registrierte, wurde eine potentiometrisch vorgegebene, konstante Spannung von 0,679 V zwischen Bezugselektrode B und Verstärker V_1 geschaltet.

Das Potential ϵ_h der Meßelektrode M wurde mit Hilfe eines elektronischen Potentiostaten konstant gehalten. Der in dieser Arbeit benutzte Potentiostat (WENKING, Elektronische Werkstätten Göttingen) ist ein Differenzgleichspannungsverstärker V_2 mit extrem großer Steilheit (Eingangswiderstand $10^{10} \Omega$, Steilheit etwa 100 mA/mV, Ausgangssteuerbereich ± 25 V, ± 300 mA, Zeitkonstante 10^{-6} s) und sehr guter Nullpunktstabilität (Nullpunktdrift < 5 mV/Tag). Die Sollspannung ϵ_{soll} wird potentiometrisch vorgegeben. Der Potentiostat V_2 bildet im Eingang die Differenzspannung $\Delta\epsilon = \epsilon_h - \epsilon_{soll}$. Am Ausgang des Potentiostaten liegt die aus der Meßelektrode M und der Gegenelektrode G gebildete elektrolytische Meßzelle. In diesem Kreis fließt dann ein Strom I, der umso größer ist, je größer die Differenzspannung $\Delta\epsilon$ ist. $\Delta\epsilon$ stellt sich so ein, daß gerade der Strom fließt, der der Stromdichte-Potential-Kurve der Nickelelektrode entspricht. Da aber die Steilheit des Potentiostaten V_2 extrem groß ist, entsprechen kleine

Änderungen von $\Delta \epsilon$ großen Änderungen des Stromes I , so daß während der Einstellzeit des Stromes das Potential der Meßelektrode praktisch konstant bleibt.

Die sich einstellende Polarisationsstromstärke I wird durch die Messung des Spannungsabfalles U_I an dem in den Stromkreis geschalteten Präzisionswiderstand R_I bestimmt. U_I wird mit dem Gleichspannungs-Meßverstärker V_3 (KNICK-Berlin, Type 4L) gemessen und der zeitliche Verlauf $I(t)$ mit dem Zweifach-Tintenschreiber Schr neben dem zeitlichen Verlauf des Potentials $\epsilon_h(t)$ (Kontrollmessung) registriert.

b) Galvanostatische Einschaltmessungen

Unter einer galvanostatischen Schaltung versteht man eine Anordnung, die die Bedingung erfüllt, daß der fließende Strom I unabhängig von dem Polarisationszustand der Elektrode zeitlich konstant bleibt. Meist wird dazu die Meßzelle (Meßelektrode M, Gegenelektrode G) in Reihe mit einem hochohmigen Widerstand geschaltet und der Meßkreis durch eine hohe Gleichspannung gespeist.

Die Aufnahme der Potential-Zeit-Kurven (Ladekurven) der Passivierung und der kathodischen Aktivierung und die Bestimmung des ohmschen Spannungsabfalles wurden durch galvanostatische Einschaltmessungen im Mikro- und Millisekundenbereich durchgeführt. Die dazu verwendete Meßanordnung zeigt Abb.6. Mit der Belichtungsschaltuhr S_1 wurde der Auslösemagnet Ma der Kamera betätigt und der Kameraverschluß für eine gewisse Zeit geöffnet. Dieser 12 V-Impuls diente gleichzeitig als Triggerimpuls für den Sägezahngenerator G_1 (TEKTRONIX, Type 162). Die Rechteckgeneratoren G_2 und G_3 (Tektronix, Type 161 und 163) wurden durch den Sägezahnimpuls G_1 mit unabhängig voneinander einstellbarer Verzögerung angestoßen. Der von G_3 erzeugte Rechteckimpuls diente als Triggersignal Tr für den Oszillografen Osz (TEKTRONIX, Type 535 bzw. 551); der Rechteckimpuls G_2 steuerte das Quecksilberrelais S_2 ⁴⁰ (CLARE, Chicago, Type HGS 1009). Das Quecksilberrelais S_2 arbeitet absolut klirrfrei und schaltete den Polarisationsstrom I ein, der mit dem hochohmigen, induktionsarmen Widerstand R bei 120 V Batteriegleichspannung eingestellt

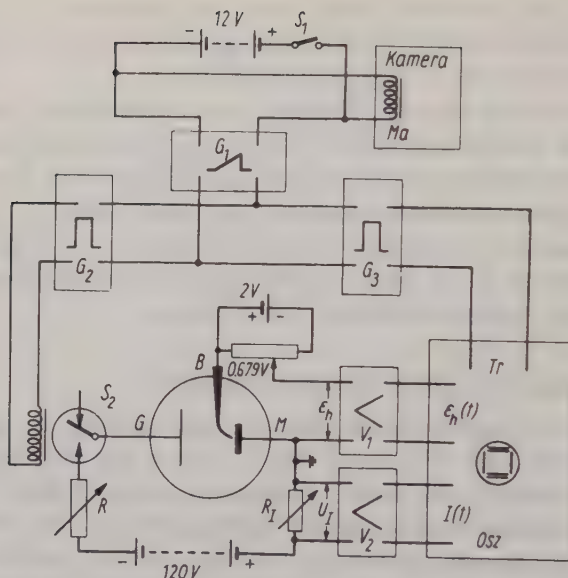


Abb.6 Elektrisches Blockschaltbild für galvanostatische Einschaltmessungen im Mikro- und Millisekundenbereich

wurde. Die Größe des zwischen Meßelektrode M und Gegenelektrode G fließenden Polarisationsstromimpulses I wurde durch den Spannungsabfall U_I an dem Präzisionswiderstand R_I bestimmt. U_I wurde mit dem Vorverstärkereinschub V_2 (TEKTRONIX, Type K) und das Potential der Meßelektrode M über eine HABER-LUGGIN-Kapillare gegen eine $Hg/Hg_2SO_4/1\text{ n } H_2SO_4$ -Bezugselektrode B mit dem Vorverstärkereinschub V_1 (TEKTRONIX, Type D bzw. H) und dem Oszillografen Osz (TEKTRONIX, Type 535 bzw. 551) gemessen. Damit der Oszillograf Osz das auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Potential ϵ_h registrierte, wurde eine potentiometrisch vorgegebene, konstante Spannung von 0,679 V zwischen Bezugselektrode B und Verstärker V_1 geschaltet. Die fotografische Registrierung des zeitlichen Verlaufes von $\epsilon_h(t)$ und $I(t)$ erfolgte mit einer Kamera (ROBOT, Junior bzw. Royal 36) auf AGFA-Röntgen-Fluorapid-Film.

3. Elektrolyt und Versuchsbedingungen

Sämtliche Messungen, mit Ausnahme der chemisch-analytischen Korrosionsbestimmung, wurden in der in Abb.1 dargestellten Umlaufapparatur bei konstanter Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min und somit konstanten und reproduzierbaren Diffusionsverhältnissen durchgeführt. Die chemisch-analytische Korrosionsbestimmung im nichtstationären Zustand erfolgte in der in Abb.4 schematisch dargestellten Apparatur. Die Temperatur betrug immer $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Als Elektrolyte wurden verwendet:

$$\text{pH} = 0,3 \quad 1 \text{ n } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{pH} = 1,85 \quad 0,1 \text{ n } \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,45 \text{ m } \text{K}_2\text{SO}_4$$

$$\text{pH} = 2,93 \quad 0,01 \text{ n } \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,495 \text{ m } \text{K}_2\text{SO}_4$$

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren p.a.-Substanzen, das Wasser bidestilliert. Die pH-Werte der Elektrolytlösungen wurden potentiometrisch gemessen. Zur Entfernung des Luftsauerstoffes wurde Reinststickstoff mit höchstens 0,001 % O_2 -Gehalt in den Elektrolyten eingeleitet, über dem Elektrolyten war ebenfalls eine reinste Stickstoffatmosphäre.

Als Bezugselektrode diente eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1 \text{ n } \text{H}_2\text{SO}_4$ -Elektrode, deren gemessenes Potential bei $25,0^\circ\text{C}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode $\epsilon_{\text{H}} = 0,679 \text{ V}$ betrug. Sämtliche angegebenen Potentiale ϵ_{H} sind auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen. Die Flüssigkeitsdiffusionspotentiale zwischen der Bezugselektrode ($1 \text{ n } \text{H}_2\text{SO}_4$) und den MeBelektrolyten mit den pH-Werten 1,85 und 2,93 wurden auf $\Delta\epsilon_{\text{Diff}} = -30 \text{ mV}$ abgeschätzt und die entsprechenden, gemessenen Potentiale damit korrigiert. Sämtliche angegebenen Stromdichten i sind auf 1 cm^2 geometrische Oberfläche bezogen.

III. Experimentelle Untersuchungen

A) Das FLADE-Potential des Nickels*

1. Quasistationäre, potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurven

a) Meßprinzip

Die Aufnahme der quasistationären, potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven erfolgte mit der in Abb.5 dargestellten Meßanordnung. Die Sollspannung $\varepsilon_{\text{soll}}$ wurde potentiometrisch vorgegeben und mittels eines 40-gängigen HELIPOT-Potentiometers und eines Synchronmotors mit einer konstanten, in weiten Grenzen einstellbaren Geschwindigkeit variiert. Die Messungen erfolgten sowohl mit zeitlich steigendem ($d\varepsilon_h/dt > 0$) als auch mit fallendem ($d\varepsilon_h/dt < 0$) Potential. Da während einer Messung $d\varepsilon_h/dt$ konstant ist, ist die Zeitkoordinate des Tintenschreibers identisch mit der Potentialkoordinate, und die Stromdichte-Potential-Kurve wird direkt geschrieben.

b) Meßergebnisse

Es wurden quasistationäre, potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurven des Elektrolytnickels in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten mit verschiedenen pH-Werten (0,3; 1,85; 2,93) und konstanter SO_4^{2-} -Ionenkonzentration in dem Potentialbereich von $\varepsilon_h = 0$ bis etwa +0,8 V bei 25,0 °C durch kontinuierliche Veränderung der Sollspannung $\varepsilon_{\text{soll}}$ mit konstanten Geschwindigkeiten $d\varepsilon_h/dt$ in dem Geschwindigkeitsbereich $d\varepsilon_h/dt = \pm 1$ bis ± 1000 mV/min aufgenommen.

Abb.7 zeigt zwei solche Kurven in 1 n H_2SO_4 (pH = 0,3),

*) Die wesentlichen Ergebnisse dieses Abschnittes wurden mit Genehmigung des Dekans der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin vom 16.10.1959 in Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 407 (1960) veröffentlicht.

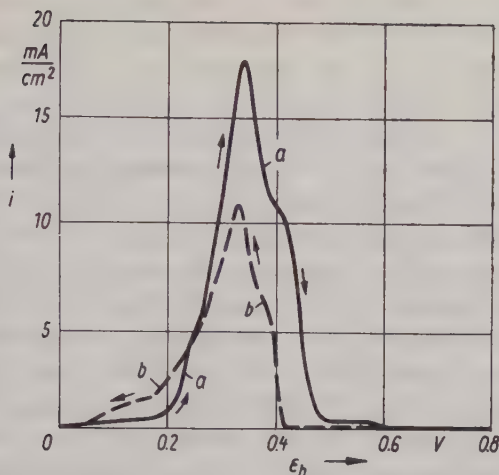


Abb.7 Quasistationäre, potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurven des Elektrolytnickels bei 25,0 °C in 1 n H₂SO₄ (pH = 0,3), aufgenommen durch kontinuierliche Veränderung des Potentials ϵ_h mit
a) $d\epsilon_h/dt = +13$ mV/min (durchgezogen)
b) $d\epsilon_h/dt = -5,7$ mV/min (gestrichelt)

die mit $d\epsilon_h/dt = +13$ mV/min (Kurve a, durchgezogen) und $d\epsilon_h/dt = -5,7$ mV/min (Kurve b, gestrichelt) aufgenommen wurden. Sowohl mit $d\epsilon_h/dt > 0$ als auch mit $d\epsilon_h/dt < 0$ besitzen die Kurven bei $\epsilon_F = +0,34$ V ein ausgeprägtes Maximum der Stromdichte i , wobei die Kurven, die mit $d\epsilon_h/dt < 0$ aufgenommen wurden, immer flacher als die entsprechenden, mit $d\epsilon_h/dt > 0$ aufgenommenen Kurven verlaufen. Das Potential dieses ϵ_F -Maximums ist auf ± 10 mV reproduzierbar. Der Abfall der Stromdichte i mit steigendem Potential $\epsilon_h > 0,34$ V, der einer Korrosionshemmung entspricht, kann durch die Bildung einer Passivschicht erklärt werden. Das Potential $\epsilon_F = 0,34$ V sollte infolgedessen als das FLADE-Potential des Nickels in 1 n H₂SO₄ angesehen werden.

Beim Übergang vom aktiven in den passiven Zustand ($d\varepsilon_h/dt > 0$) zeigt die Kurve a außer dem ε_F -Maximum einen Sattel bei etwa 0,25 V und bei etwa 0,4 V. Bei etwa 0,6 V fällt die Stromdichte dann auf sehr kleine Werte, so daß das Nickel erst bei Potentialen $\varepsilon_h > 0,6$ V vollständig passiv zu sein scheint. Dabei soll die Bezeichnung "vollständig passiv" nur den Kurvenverlauf beschreiben und nicht als Definition eines bestimmten Passivzustandes aufgefaßt werden^{*}). Den Anschluß an diese Kurven bilden die Stromdichte-Potential-Kurven des passiven Nickels^{21,22}). Beim Übergang vom passiven in den aktiven Zustand ($d\varepsilon_h/dt < 0$) besitzt die Kurve b außer dem ε_F -Maximum einen Sattel bei etwa 0,38 V und bei etwa 0,16 V. Einen ähnlichen Verlauf zeigen sämtliche quasistationäre, potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurven des Elektrolytnickels in 1 n H₂SO₄, die mit Geschwindigkeiten in dem Bereich von $d\varepsilon_h/dt = \pm 1$ bis ± 500 mV/min aufgenommen wurden.

Bei Aufnahme der Kurven mit größeren Geschwindigkeiten ($d\varepsilon_h/dt > +500$ mV/min) verschiebt sich das Potential ε_F des Maximums der Stromdichte nach höheren Potentialen, und es tritt ein Vormaximum auf. In Abb.8 ist eine potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurve des Elektrolytnickels in 1 n H₂SO₄ dargestellt, die mit der Geschwindigkeit $d\varepsilon_h/dt = +800$ mV/min aufgenommen wurde. Abb.9 zeigt die potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurve einer mit 1000 U/min rotierenden Elektrolytnickelelektrode, die mit $d\varepsilon_h/dt = +200$ mV/min aufgenommen wurde. In beiden Fällen ist das FLADE-Potential ε_F auf $\varepsilon_F = 0,38$ V verschoben. Bei $\varepsilon_1 = 0,16$ V besitzen beide Kurven ein ausgeprägtes zusätzliches Maximum der Stromdichte. Die Verschiebung des FLADE-Potentials ε_F zu höheren Werten dürfte auf den nichtstationären Zustand der Meßelektrode zurückzuführen sein. Das Auftreten des ε_1 -Maximums stimmt mit den Beobachtungen an galvanostatischen Stromdichte-Potential-Kurven des Elektrolytnickels überein, die in 1 n H₂SO₄ (pH = 0,3) bei der Aufnahme durch schrittweise Erhöhung der Stromdichte zwei

^{*}) Eine allseitig befriedigende Definition der Passivität ist bisher leider noch nicht gefunden worden.

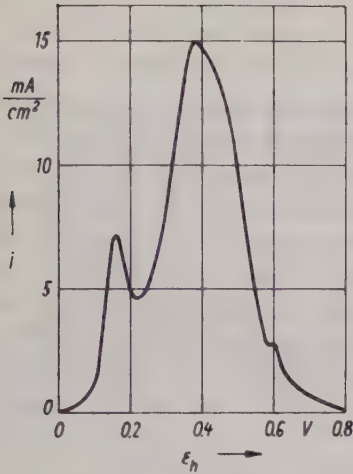


Abb. 8

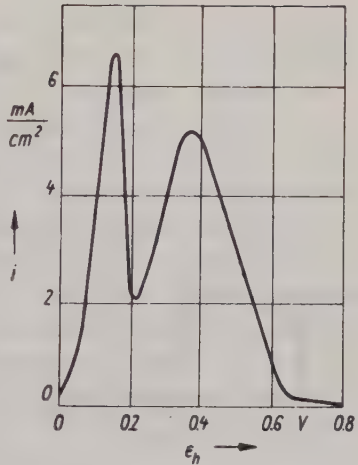


Abb. 9

Abb. 8 Potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurve des Elektrolytnickels bei 25,0 °C in 1 n H₂SO₄ (pH = 0,3), aufgenommen durch kontinuierliche Veränderung des Potentials ϵ_h mit $d\epsilon_h/dt = +800$ mV/min

Abb. 9 Potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurve einer mit 1000 U/min rotierenden Elektrolytnickelelektrode bei 25,0 °C in 1 n H₂SO₄ (pH = 0,3), aufgenommen durch kontinuierliche Veränderung des Potentials ϵ_h mit $d\epsilon_h/dt = +200$ mV/min

Potentialsprünge von $\epsilon_h = 0,14$ V auf $\epsilon_h = 0,28$ V und von $\epsilon_h = 0,32$ V auf $\epsilon_h = 1,88$ V zeigen ²²⁾.

Abb. 10 zeigt eine quasistationäre, potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurve des Elektrolytnickels in 0,1 n H₂SO₄ + 0,45 m K₂SO₄ (pH = 1,85), die mit $d\epsilon_h/dt = +27$ mV/min aufgenommen wurde. Das ϵ_F -Maximum liegt bei $\epsilon_F = 0,24$ V und das ϵ_1 -Maximum bei $\epsilon_1 = 0,06$ V. Außerdem besitzt diese Kurve bei etwa 0,48 ein schwaches ϵ_2 -Maximum mit anschließendem Abfall der Stromdichte auf sehr kleine

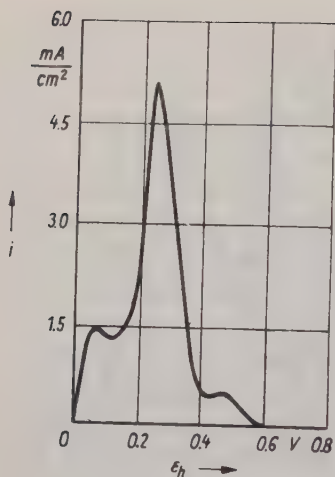


Abb. 10

Quasistationäre, potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurve des Elektrolytnickels bei 25,0 °C in 0,1 n H_2SO_4 + 0,45 m K_2SO_4 (pH = 1,85), aufgenommen durch kontinuierliche Veränderung des Potentials ϵ_h mit $d\epsilon_h/dt = +27 \text{ mV/min}$

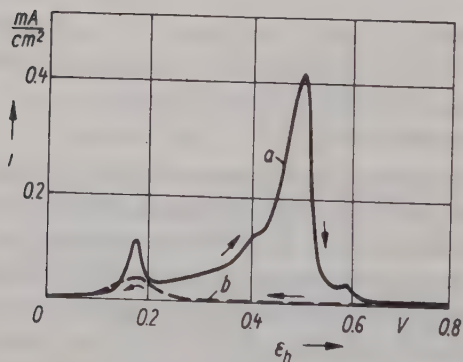


Abb. 11 Quasistationäre, potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurven des Elektrolytnickels bei 25,0 °C in 0,01 n H_2SO_4 + 0,495 m K_2SO_4 (pH = 2,93), aufgenommen durch kontinuierliche Veränderung des Potentials ϵ_h mit

- a) $d\epsilon_h/dt = 7,3 \text{ mV/min}$ (durchgezogen)
- b) $d\epsilon_h/dt = -24 \text{ mV/min}$ (gestrichelt)

Werte, was offensichtlich dem Abfall der Stromdichte bei etwa 0,6 V in 1 n H_2SO_4 (vgl. Abb.7) entspricht.

Abb.11 zeigt Aufnahmen von quasistationären, potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven des Elektrolytnickels in 0,01 n H_2SO_4 + 0,495 m K_2SO_4 (pH = 2,93) mit $d\varepsilon_h/dt = +7,3$ mV/min (Kurve a, durchgezogen) und mit $d\varepsilon_h/dt = -24$ mV/min (Kurve b, gestrichelt). Das ε_F -Maximum liegt in beiden Fällen bei $\varepsilon_F = 0,18$ V. Kurve a ($d\varepsilon_h/dt > 0$) besitzt daneben noch ein ausgeprägtes Maximum bei $\varepsilon_h = 0,51$ V, ein schwaches Maximum bei etwa 0,6 V und bei etwa 0,4 V einen Sattel, während Kurve b ($d\varepsilon_h/dt < 0$) nur das ε_F -Maximum zeigt.

Die pH-Abhängigkeit des so erhaltenen FLADE-Potentials ε_F des Elektrolytnickels ist in Abb.12 dargestellt. In dem pH-Bereich < 3 und bei 25,0 °C gilt die Beziehung

$$\varepsilon_F = 0,355 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (\text{V}). \quad (1)$$

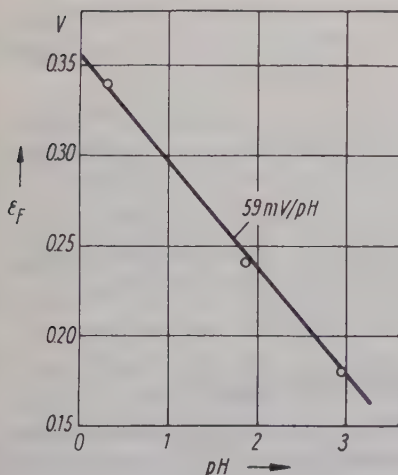


Abb.12

Abhängigkeit des FLADE-Potentials ε_F des Elektrolytnickels vom pH-Wert des Elektrolyten bei 25,0 °C

2. Potential-Zeit-Kurven (galvanostatische Ladekurven) der Passivierung

a) Meßprinzip

Zur Aufnahme der Potential-Zeit-Kurven der Passivierung wurde die Nickelelektrode mit einem sehr hohen, aber kurzen galvanostatischen Stromimpuls belastet und die Zeitabhängigkeit des Potentials $\epsilon_h(t)$ im Millisekundenbereich oszillografisch registriert. Die dazu verwendete Meßanordnung ist in Abb.6 beschrieben.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, mußte sich die Nickelelektrode vor der Messung etwa 30 min im aktiven Zustand ohne Strombelastung im Elektrolyten befinden. Währenddessen wurden die von vorhergehenden Passivierungen eventuell noch vorhandenen Reste einer Passivschicht aufgelöst. Die Elektrode nahm hierbei ein Potential von $\epsilon_h = -0,09$ V an. Anschließend erfolgte die Passivierung mit einem hinreichend großen Stromdichteimpuls, der größer als die minimale stationäre Stromdichte sein muß, mit der gerade noch eine Passivierung zu erreichen ist. Nach MÜLLER ⁴¹⁾ bleibt das Nickel bei anodischer Belastung in 1 n H₂SO₄ mit einer Stromdichte $i < 21,5$ mA/cm² aktiv. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der hier gemessenen Stromdichte des ϵ_F -Maximums der potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven (Abb.7) und mit den Stromdichten der Potentialsprünge der galvanostatischen Stromdichte-Potential-Kurven ²²⁾. LANDSBERG und HOLLNAGEL ¹⁶⁾ extrapolieren eine untere Schwelle für die Passivierungsstromdichte von etwa 40 mA/cm².

b) Bestimmung des ohmschen Spannungsabfalles η_Ω

Bei der Messung des Potentials ϵ_h der Meßelektrode wird prinzipiell der ohmsche Spannungsabfall η_Ω ⁴²⁻⁴⁴⁾ an dem Elektrolytwiderstand zwischen Meßelektrode und HABER-LUGGIN-Kapillare miterfaßt, der bei Stromdichten $i > 10$ mA/cm² nicht mehr zu vernachlässigen ist, so daß das gemessene Potential mit η_Ω korrigiert werden muß. Die Bestimmung dieses ohmschen Spannungsabfalles η_Ω erfolgte oszillografisch ^{43,44)} für jede Meßreihe in Vorversuchen durch Impulsmessungen im Mikrosekundenbereich

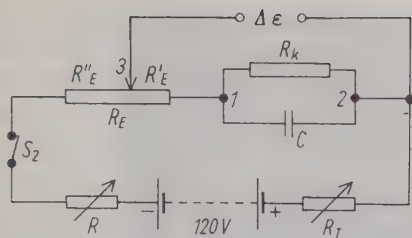


Abb.13 Ersatzschaltbild
der Meßzelle

ebenfalls mit der in Abb.6
beschriebenen Meßanordnung.

Abb.13 zeigt das Ersatz-
schaltbild der Meßzelle,
wobei C die Polarisations-
kapazität und R_k den Ver-
lustwiderstand (Korrosion)
der Meßelektrode darstel-
len. Dabei brauchen wäh-
rend der Passivierung
weder C noch R_k konstant

zu sein. Der Elektrolytwiderstand R_E teilt sich in die Wider-
stände R'_E zwischen Meßelektrode und Kapillare und in R''_E zwi-
schen Kapillare und Gegenelektrode auf. Der Gesamtstrom
fließt in jedem Fall durch R_E und teilt sich dann in einen
ohmschen Strom über R_k und in einen kapazitiven Strom über C
auf. Nach Abb.13 fließt im ersten Augenblick nach dem Einschalt-
ten der gesamte Strom über C, da anfänglich noch keine Span-
nung zwischen den Punkten 1 und 2 besteht. Infolgedessen wird
kurz nach dem Einschalten des Stromes die mit dem Oszillo-
graphen zwischen den Punkten 2 und 3 gemessene Potentialdif-
ferenz $\Delta\epsilon$ ausschließlich durch den Spannungsabfall am Wider-
stand R'_E zwischen den Punkten 1 und 3 gebildet. Erst während
der Aufladung von C wird die Potentialdifferenz zwischen den
Punkten 1 und 2 und damit auch $\Delta\epsilon$ ansteigen, das ein Anstei-
gen des ohmschen Teilstromes über R_k unter Verminderung des
kapazitiven Teilstromes über C zur Folge hat.

Wählt man die Zeitauflösung des Oszillographen hinreichend
groß, dann tritt der Beginn der Aufladung von C als scharfer
Knick in dem Potential-Zeit-Oszillogramm in Erscheinung, da
die Zeitkonstante τ für die Einstellung des ohmschen Span-
nungsabfalles sehr klein ist. Für die Zeitkonstante τ gilt
nach FALK und LANGE ⁴⁴⁾ mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ
und der spezifischen Leitfähigkeit κ

$$\tau = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{\kappa} \quad (2)$$

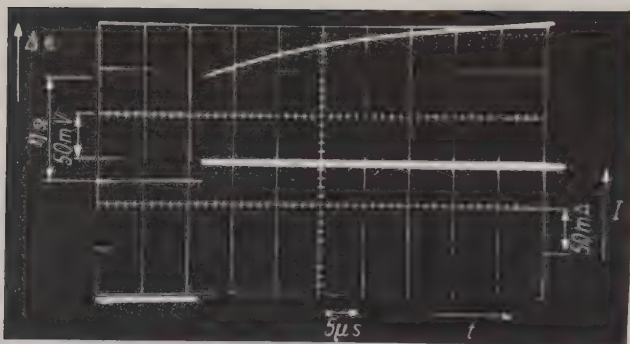


Abb. 14 Potential-Zeit-Oszillogramm des Einschaltvorganges zur Bestimmung des ohmschen Spannungsabfalles η_{Ω} an einer aktiven Nickelelektrode in 1 n H_2SO_4 bei 25,0 °C

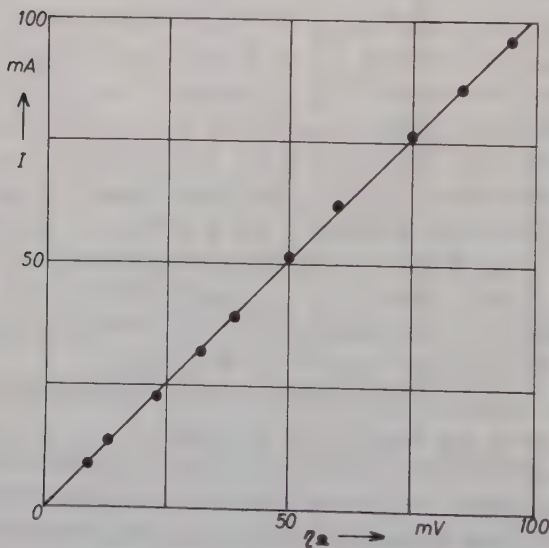


Abb. 15 Abhängigkeit des oszillografisch bestimmten ohmschen Spannungsabfalles η_{Ω} von der Stromstärke I bei konstantem Abstand MeBelektrode/HABER-LUGGIN-Kapillare in 1 n H_2SO_4 bei 25,0 °C. Elektrolytwiderstand $R'_E = 0,99 \Omega$, geometrische Elektrodenoberfläche $0,5 \text{ cm}^2$

Mit $\kappa = 0,2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon \approx 80$ und $\epsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12} \text{ Cb} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ folgt für τ die Größenordnung von 10^{-11} s . Bei den vorliegenden Messungen wurde eine Ablenkgeschwindigkeit des Elektronenstrahles von 5 bis 10 $\mu\text{s}/\text{cm}$ benutzt. Abb.14 zeigt ein derartiges Oszillogramm. In der ersten halben Mikrosekunde nach dem Einschalten des Stromimpulses erfolgt spontan ein Potentialsprung, der direkt durch den ohmschen Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand R_E^1 zwischen Meßelektrode und HABER-LUGGIN-Kapillare verursacht wird. Anschließend wird die Doppelschichtkapazität C aufgeladen, deren Potentialdifferenz sich dem ohmschen Spannungsabfall überlagert. Aus der Anfangsneigung des zeitlichen Potentialverlaufes ergibt sich für die Doppelschichtkapazität ein Wert von $C = 80 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$, bezogen auf die geometrischen Oberfläche.

Da es sich bei η_Ω um einen rein ohmschen Spannungsabfall handelt, muß η_Ω proportional der Stromstärke I sein. In Abb.15 ist als Beispiel eine Meßreihe des ohmschen Spannungsabfalles η_Ω in Abhängigkeit von der Stromstärke I (Erfüllung des OHMschen Gesetzes) dargestellt.

c) Meßergebnisse

Die experimentelle Bestimmung des FLADE-Potentials ϵ_F des Elektrolytnickels erfolgte ebenfalls durch Aufnahme der Potential-Zeit-Kurven (galvanostatische Ladekurven) der Passivierung in 1 n H_2SO_4 bei 25,0 °C. Abb.16 zeigt ein derartiges Oszillogramm mit einer Passivierungsstromdichte $i = 0,80 \text{ A}/\text{cm}^2$. Das Potential der Meßelektrode springt sofort nach dem Einschalten des Passivierungsstromes auf den Wert von $\epsilon_h = 0,42 \text{ V}$. Dieser erste Haltepunkt wird als das FLADE-Potential ϵ_F angesehen, das nach Korrektur mit dem ohmschen Spannungsabfall $\eta_\Omega = 80 \text{ mV}$ einen Wert $\epsilon_F = 0,34 \text{ V}$ besitzt und damit in Übereinstimmung mit dem aus den quasistationären, potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven ermittelten Wert steht. Da in diesem Oszillogramm die Zeitauflösung um mehr als 3 Zehnerpotenzen langsamer ist als in Abb.14, ist die Aufladung der Doppelschichtkapazität $C = 80 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ in Abb.16 nicht zu erkennen, da sie in maximal 0,1 ms abgeschlossen sein wird.

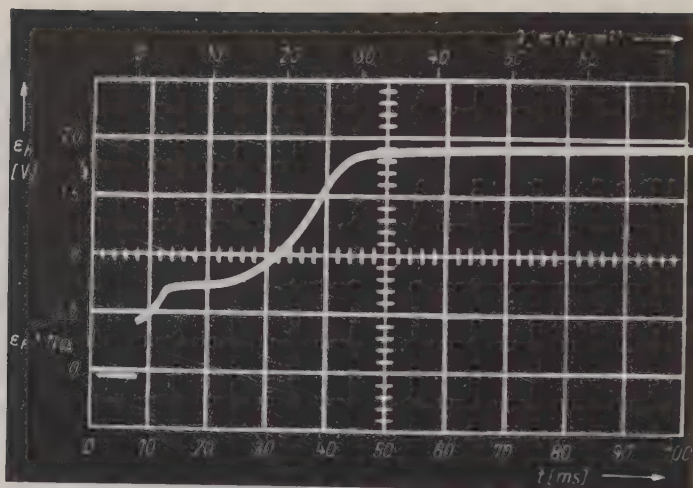


Abb. 16 Potential-Zeit-Kurve (galvanostatische Ladekurve) der Passivierung des Elektrolytnickels in 1 n H_2SO_4 (pH = 0,3) bei 25,0 °C mit einer Passivierungsstromdichte $i = 0,80 \text{ A/cm}^2$ ($\eta_\Omega = 80 \text{ mV}$)

Anschließend steigt das Potential bis zu einem weiteren Haltepunkt bei $\epsilon_h = 0,62 \text{ V}^*$). Dafür wird eine Elektrizitätsmenge von etwa 4 mCb/cm^2 benötigt, bezogen auf die geometrische Oberfläche der Elektrode. Für eine monomolekulare Bedeckung von 1 cm^2 wahre Oberfläche wird eine Elektrizitätsmenge von $0,7 \text{ mCb}$ berechnet. Mit der Annahme eines gut möglichen Rauigkeitsfaktors $\sigma = 6$ entspricht deshalb die bis zum 2. Haltepunkt bei $\epsilon_h = 0,62 \text{ V}^*$) benötigte Elektrizitätsmenge etwa dem Aufbau einer monomolekularen Passivschicht. Nach einer Aufladung mit der Elektrizitätsmenge Q von etwa 30 mCb/cm^2 , bezogen auf die geometrische Oberfläche, erreicht das Potential der Nickelelektrode einen stationären Wert im Gebiet der Sauerstoffabscheidung.

Der Verlauf der galvanostatischen Ladekurven der Passivierung wurde in Abhängigkeit von der Passivierungsstromdichte i

*) Der angegebene Wert ist bereits durch Subtraktion des ohmschen Spannungsabfalles $\eta_\Omega = 80 \text{ mV}$ korrigiert.

untersucht. In Abb.17 sind drei typische Passivierungssoszillogramme mit den Passivierungsstromdichten $i = 0,80 \text{ A/cm}^2$, $i = 1,20 \text{ A/cm}^2$ und $i = 1,6 \text{ A/cm}^2$ in ein gemeinsames Diagramm umgezeichnet, wobei die angegebenen Potentiale bereits mit den entsprechenden ohmschen Spannungsabfällen η_Ω korrigiert und über der geflossenen Elektrizitätsmenge Q aufgetragen sind. Wie auch aus Abb.17 zu erkennen ist, streuen die Ladekurven beträchtlich. Es läßt sich jedoch kein Gang und keine Abhängigkeit von der Passivierungsstromdichte i erkennen. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Ladekurven dürfte auf Veränderung der wahren Oberfläche infolge der großen Korrosion im aktiven Zustand zurückzuführen sein. Prinzipiell haben aber sämtliche Ladekurven ein ähnliches Aussehen. Sowohl eine Abhängigkeit des FLADE-Potentials ε_F als auch des Haltepunktes

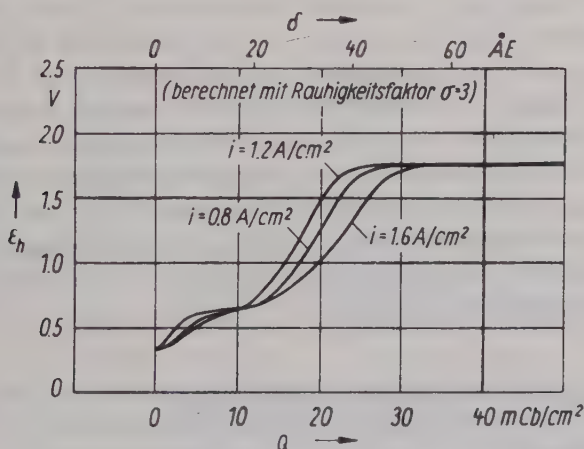


Abb.17 Galvanostatische Ladekurven der Passivierung des Elektrolytnickels in $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 0,3$) bei $25,0^\circ \text{C}$ bei verschiedenen Passivierungsstromdichten $i = 0,80 \text{ A/cm}^2$, $1,20 \text{ A/cm}^2$ und $1,6 \text{ A/cm}^2$ (Die angegebenen Potentiale ε_h sind bereits mit den entsprechenden ohmschen Spannungsabfällen η_Ω korrigiert)

bei $\epsilon_h = 0,62$ V von der Passivierungsstromdichte i kann bei der hier vorliegenden Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden.

Da die Korrosionsstromdichte i_k des passiven Nickels $i_k \ll i$ ist, müßte die aufgebrauchte Elektrizitätsmenge Q praktisch vollständig zum Aufbau einer Schicht verwendet werden, die dann auf Grund des FARADAYschen Gesetzes eine Dicke δ

$$\delta = \frac{M Q}{2 n F \rho \sigma} \quad (3)$$

besitzen müßte. Dabei ist M das Molekulargewicht und ρ die Dichte des NiO_n mit n Sauerstoffatomen, F die FARADAYsche Zahl und σ der Rauigkeitsfaktor der Elektrodenoberfläche. In der oberen Skala der Abb.17 ist die nach Gl.(3) aus der Elektrizitätsmenge Q berechnete Schichtdicke δ für eine NiO -Passivschicht ³⁷⁾ ($n = 1$) mit $\rho = 7,45 \text{ g/cm}^3$ und unter Zugrundelegung eines angenommenen Rauigkeitsfaktors $\sigma = 3$ aufgetragen. Danach würde die Dicke einer NiO -Passivschicht bei höheren Potentialen etwa 30 bis 40 ÅE betragen. Diese Werte sind jedoch sehr unsicher, da sowohl der genaue Rauigkeitsfaktor σ als auch die chemische Zusammensetzung der Passivschicht unter elektrochemischen Bedingungen unbekannt sind, insbesondere da der Sauerstoffgehalt des Passivoxides NiO_n vom Potential abhängen kann.

3. Potential-Zeit-Kurven der Aktivierung

a) Meßprinzip

Zur Aufnahme der Potential-Zeit-Kurven der Aktivierung wurde die Nickelelektrode passiviert und längere Zeit (etwa 40 min.) galvanostatisch durch einen anodischen Strom auf einem hohen Passivpotential von ϵ_h etwa 1,75 V gehalten, damit sich der stationäre Zustand des Systems (Passivschicht) einstellt. Die Aktivierung der Nickelelektrode erfolgte sowohl durch Ausschaltaktivierung, indem der passivitätserhaltende Strom ausgeschaltet wurde, als auch durch kathodische Aktivierung, indem dem passivitätserhaltenden anodischen

Strom ein absolut größerer, passivschichtreduzierender kathodischer Strom unter galvanostatischen Bedingungen überlagert wurde. Die Registrierung des Potentialverlaufes $\epsilon_h(t)$ erfolgte bei der Ausschaltaktivierung mit einem Gleichspannungs-Meßverstärker und einem Tintenschreiber entsprechend der Meßanordnung der Abb.5 und bei der kathodischen Aktivierung mit einem Oszillografen, wie in Abb.6 dargestellt.

b) Ausschaltaktivierung

Die Potential-Zeit-Kurven der Ausschaltaktivierung wurden in 1 n H_2SO_4 (pH = 0,3) bei 25,0 °C aufgenommen. Eine solche Kurve nach Ausschalten der anodischen Stromdichte $i = 1,9 \text{ mA/cm}^2$ wird in Abb.18 gezeigt.

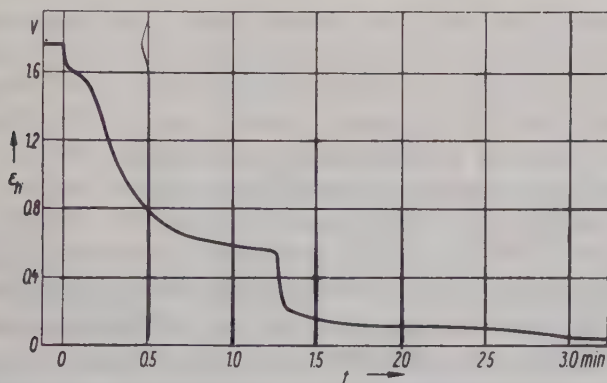


Abb.18 Potential-Zeit-Kurve der Ausschaltaktivierung des passiven Elektrolytnickels in 1 n H_2SO_4 (pH = 0,3) bei 25,0 °C nach Ausschalten der anodischen Stromdichte $i = 1,9 \text{ mA/cm}^2$

Das Potential sinkt sofort nach dem Ausschalten des passivitätserhaltenden anodischen Stromes, durchläuft bei etwa 1,6 V einen Sattel, der dem Maximum $\epsilon_{h,max}$ der Korrosion in den potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven des passiven Nickels entspricht ^{21,22}) und besitzt bei $\epsilon_h = 0,54 \text{ V}$ einen Haltepunkt mit anschließendem spontanem Abfall. Das

Potential dieses letzten Haltepunktes ist nur sehr schlecht reproduzierbar und schwankt bei verschiedenen Messungen von $\epsilon_h = 0,52$ V bis $0,66$ V. Dieser Haltepunkt entspricht aber offensichtlich dem Haltepunkt der Potential-Zeit-Kurve der Passivierung bei $\epsilon_h = 0,62$ V (Abb.16 und 17) und dem endgültigen Abfall der Stromdichte auf sehr kleine Werte bei etwa $0,6$ V in der quasistationären, potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurve (Abb.7). Das Potential dieses Haltepunktes steht bei Berücksichtigung des pH-Wertes und einer pH-Abhängigkeit von 59 mV/pH in guter Übereinstimmung mit Messungen von KATZ³⁰⁾, der in den Potential-Zeit-Kurven der Ausschaltaktivierung des Nickels in $0,1$ n Natriumacetatlösung ($\text{pH} = 3,4$) einen Haltepunkt bei dem Potential ϵ_h von etwa $0,4$ V feststellt.

Das FLADE-Potential ϵ_F des Nickels ist in den Potential-Zeit-Kurven der Ausschaltaktivierung nicht erkennbar. Dies ist auch nach dem Verlauf der Potential-Zeit-Kurven der Passivierung kaum zu erwarten, da aus den Abb.16 und 17 ersichtlich ist, daß bei dem als FLADE-Potential angesehenen Wert ϵ_F der Aufbau einer etwa monomolekularen Passivschicht beginnt, der bei dem Potential $\epsilon_h = 0,62$ V abgeschlossen ist. Für Potentiale $\epsilon_h < 0,62$ V ist daher beim Abbau der Passivschicht nicht mehr mit einer lückenlosen Passivschichtbedeckung zu rechnen, so daß bei diesem Potential eine spontane Aktivierung unter Lokalstromwirkung sehr wahrscheinlich ist.

Diese spontane Aktivierung kann verhindert und die Ausschaltaktivierung verzögert werden, wenn während der Ausschaltaktivierung nach Durchlaufen des Haltepunktes bei etwa $0,6$ V ein kleiner anodischer Polarisationsstrom eingeschaltet wird. Abb.19 zeigt eine derartige Kurve in 1 n H_2SO_4 ($\text{pH} = 0,3$) bei $25,0^\circ\text{C}$. Der Kurvenverlauf für Potentiale $\epsilon_h > 0,6$ V entspricht dem der Abb.18. Hat das Potential nach Durchlaufen des Haltepunktes bei etwa $0,6$ V einen Wert $0,6 \text{ V} > \epsilon_h > \epsilon_F$ ($\epsilon_F = 0,34$ V) erreicht, wird eine anodische Stromdichte $i = 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ eingeschaltet. Dadurch wird der erwartete spontane Abfall des Potentials verhindert und die Aktivierung verzögert. Diese verzögerte Ausschaltaktivierungskurve besitzt einen ausgeprägten Sattel bei etwa $0,34$ V, der offensichtlich

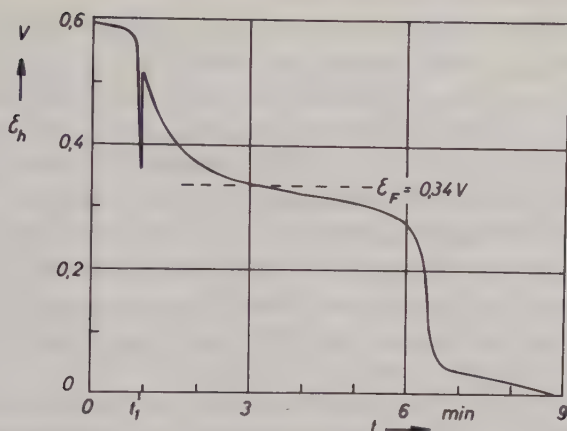


Abb.19 Potential-Zeit-Kurve der verzögerten Ausschaltaktivierung des passiven Elektrolytnickels in 1 n H_2SO_4 (pH = 0,3) bei 25,0 °C nach Durchlaufen des Haltepunktes bei etwa 0,6 V, zur Zeit t_1 wird eine anodische Polarisationsstromdichte $i = 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ eingeschaltet

dem Maximum ϵ_F der stationären, potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven entspricht. Das aus den Abb.7, 16 und 17 ermittelte FLADE-Potential ϵ_F ist in Abb.19 eingezeichnet.

Schaltet man die anodische Stromdichte $i = 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ während der Ausschaltaktivierung ein, bevor das Potential ϵ_h den Wert des Haltepunktes erreicht hat, $\epsilon_h > 0,6$ V, findet keine Aktivierung statt und es stellt sich entsprechend der Stromdichte-Potential-Kurve des passiven Nickels das Potential $\epsilon_h = 1,29$ V ein ^{21,22}). Schaltet man jedoch diese anodische Stromdichte i , die kleiner als die Passivierungsstromdichte sein muß, erst ein, wenn das Potential ϵ_h einen Wert $\epsilon_h < \epsilon_F$ ($\epsilon_F = 0,34$ V) erreicht hat, wird die normale Kurvenform einer Ausschaltaktivierung (z.B. Abb.18) nicht gestört, da zum Zeitpunkt des Einschaltens des kleinen anodischen Polarisationsstromes die Aktivierung durch Lokalströme bereits erfolgt ist.

c) Kathodische Aktivierung

Die Potential-Zeit-Kurven der kathodischen Aktivierung geben keine Aussage über das FLADE-Potential des Nickels. Nach dem Einschalten eines kathodischen Stromes sinkt das Potential der passiven Nickelelektrode entsprechend der Entladung einer Doppelschichtkapazität von etwa $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bis auf einen stationären Wert im Bereich der Wasserstoffabscheidung. Die bei kathodischen Stromdichten von $i = -0,1$ bis $-500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ gemessenen stationären Potentiale $\epsilon_h + \eta_\Omega$ betragen etwa $-0,1$ bis $-0,6 \text{ V}$, wobei der miterfaßte ohmsche Spannungsabfall in der Größenordnung von maximal 200 mV liegt (ohmscher Elektrolytwiderstand etwa $0,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Bei Potentialen, die positiver als das der Wasserstoffabscheidung sind, wird also kein wesentlicher Anteil der kathodischen Stromdichte zur Reduktion der Passivschicht verwendet, da sonst ein Haltepunkt bzw. eine Verzögerung im Abfall des Potentials auftreten müßte.

B) Die Korrosion des passiven Nickels im nichtstationären ===== Zustand und die Passivschichtdicke des Nickels =====

Befindet sich eine passive Elektrode unter potentiostatischen Bedingungen im stationären Zustand beim Potential $\epsilon_{h,1}$, so ist eine gewisse Elektrizitätsmenge Q

$$Q = \int_0^t \{i(t) - i_k(t)\} dt \quad (4)$$

erforderlich, um den stationären Zustand beim Potential $\epsilon_{h,2}$ einzustellen. Dabei wird vorausgesetzt, daß der stationäre Zustand beim Potential $\epsilon_{h,2}$ nach einer hinreichend langen Zeit t praktisch eingestellt ist, obwohl er theoretisch erst nach einer unendlich langen Zeit erreicht wird. Die früher ^{17,2} aufgenommenen Stromdichte-Zeit-Kurven (potentiostatische Ladekurven) $i(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}}$ des passiven Nickels konnten nicht gedeutet

werden, da die Korrosionsstromdichte i_k des passiven Nickels im stationären Zustand potentialabhängig und die Korrosionsstromdichte im nichtstationären Zustand $i_k(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit und dem Potential unbekannt ist.

Am passiven Eisen, bei dem dagegen die Korrosionsstromdichte i_k in einem großen Potentialbereich potentialunabhängig ist ⁴⁵⁻⁴⁷⁾ und auch die Korrosionsstromdichte im nichtstationären Zustand $i_k(t) = i_k$ als konstant angenommen werden kann, entspricht die Elektrizitätsmenge Q

$$Q = \int_0^t i(t) dt - i_k \cdot t \quad (5)$$

direkt einem Auf- bzw. Abbau der Passivschicht. ^{46,48)}

Um die nichtstationären Vorgänge am passiven Nickel zu studieren und um daraus Rückschlüsse auf die Passivschicht und deren Veränderungen ziehen zu können, wurden die Stromdichte-Zeit-Kurven (potentiostatische Ladekurven) mit einer potentiostatischen Doppelimpulsmethode analysiert und die Korrosionsstromdichte im nichtstationären Zustand $i_k(t)_{\epsilon h, 1 \rightarrow 2}$ in Abhängigkeit von der Zeit und dem Potential durch eine chemisch-analytische Methode bestimmt.

1. Messungen mit einer potentiostatischen Doppelimpulsmethode

a) Meßprinzip

Das Prinzip der potentiostatischen Doppelimpulsmethode soll am Beispiel einer potentiostatischen Ladekurve von $\epsilon_{h,1} = 1,2 \text{ V}$ auf $\epsilon_{h,2} = 1,3 \text{ V}$ erläutert werden, die in Abb.20 dargestellt ist. Die Elektrode wird unter potentiostatischen Bedingungen mit Hilfe der in Abb.5 dargestellten Meßanordnung auf dem Potential $\epsilon_{h,1}$ gehalten, bis sich der stationäre Zustand des Systems eingestellt hat. Im Zeitpunkt $t = 0$ wird die vorgegebene Sollspannung ϵ_{soll} von dem Wert $\epsilon_{h,1}$ spontan auf den Wert $\epsilon_{h,2}$ umgeschaltet ($\epsilon_{h,1} < \epsilon_{h,2}$). Den zeitlichen Verlauf der sich einstellenden Stromdichte $i(t)_{\epsilon h, 1 \rightarrow 2}$ zeigt Kurve a (vollständige potentiostatische Ladekurve). Im Punkt P_1 wird

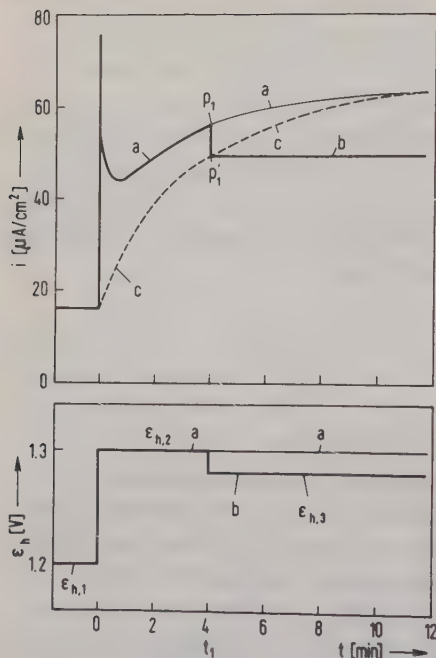


Abb. 20

Stromdichte-Zeit-Kurve des passiven Nickels (potentiostatische Ladekurve) von $\epsilon_{h,1} = 1,2$ V auf $\epsilon_{h,2} = 1,3$ V in 1 n H_2SO_4 bei $25,0^\circ C$ (Kurve a) und Analyse des nichtstationären Zustandes mit der potentiostatischen Doppelimpulsmethode (Kurve b und Kurve c)

Kurve a) $i(t)_{\epsilon_{h,1-2}}$

Kurve b) $i_k(\epsilon_{h,3})$

Kurve c) $i_k(t, \epsilon_{h,3}[t])$

jedoch zur Zeit t_1 das Potential potentiostatisch durch Umschaltung der Sollspannung ϵ_{soll} auf den Wert $\epsilon_{h,3}$ gesenkt. Das Potential $\epsilon_{h,3}$ wird nun gerade so gewählt, daß sich die zur Zeit t_1 spontan beim Punkt P'_1 einstellende Stromdichte $i_k(\epsilon_{h,3})$ konstant bleibt (Kurve b). In diesem Falle repräsentiert also der Punkt P_1 der potentiostatischen Ladekurve von $\epsilon_{h,1}$ auf $\epsilon_{h,2}$ den stationären Zustand der Elektrode beim Potential $\epsilon_{h,3}$ mit der stationären Korrosionsstromdichte $i_k(\epsilon_{h,3})$. Das Potential $\epsilon_{h,3}$ wird durch Vorversuche ermittelt. Ist das gewählte Potential $\epsilon_{h,3}$ zu groß, so steigt die Stromdichte i nach dem Umschalten bei t_1 wieder an, ist $\epsilon_{h,3}$ zu klein, so fällt i weiter ab. In beiden Fällen wird der stationäre Zustand bei dem Potential $\epsilon_{h,3}$ erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht.

Auf diese Weise können die Zustände ermittelt werden, die in den einzelnen Punkten P der potentiostatischen Ladekurve $i(t)_{\epsilon_{h,1-2}}$ (Kurve a) erreicht werden. Die so in den Punkten P'

gefundenen stationären Korrosionsstromdichten $i_k(\epsilon_{h,3})$ sind in Abhängigkeit von der Zeit bzw. dem nichtstationären Zustand (Ladungszustand) der Elektrode $i_k(t, \epsilon_{h,3}[t])$ in Abb.20 als Kurve c eingezeichnet.

b) Meßergebnisse

Es wurden die bei Änderung des Potentials um $\Delta\epsilon_1 = 0,1$ V und $\Delta\epsilon_2 = 0,2$ V erhaltenen potentiostatischen Ladekurven $i(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}}$ (Stromdichte-Zeit-Kurven) in dem Potentialbereich von $\epsilon_h = 1,0$ V bis 1,6 V in 1 n H_2SO_4 bei 25,0 °C mit der potentiostatischen Doppelimpulsmethode analysiert. Auf diese Weise wurde für jede potentiostatische Ladekurve $i(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}}$ eine Kurve $i_k(t, \epsilon_{h,3}[t])$ gefunden, die der Kurve c der Abb.20 entspricht. Prinzipiell haben sämtliche, so erhaltenen Kurven $i_k(t, \epsilon_{h,3}[t])$ ein ähnliches Aussehen.

Berechnet man die Flächen zwischen den Kurven $i(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}}$ und $i_k(t, \epsilon_{h,3}[t])$, so erhält man die Elektrizitätsmengen Q

$$Q = \int_0^t \{i(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}} - i_k(t, \epsilon_{h,3}[t])\} dt \quad (6)$$

die in Tab.1 für die verschiedenen Potentiale ϵ_h und Potentialschritte $\Delta\epsilon_1 = 0,1$ V und $\Delta\epsilon_2 = 0,2$ V zusammengestellt sind. Die angegebenen Q-Werte beziehen sich auf die geometrische Oberfläche.

Mit der Annahme, daß die ermittelten Kurven $i_k(t, \epsilon_{h,3}[t])$ mit dem zeitlichen Verlauf der Korrosionsstromdichte im nichtstationären Zustand $i_k(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}}$ bei einer Erhöhung des Potentials von $\epsilon_{h,1}$ auf $\epsilon_{h,2}$ identisch sind, wären die nach Gl.(6) berechneten Elektrizitätsmengen Q direkt ein Maß für den Aufbau der Passivschicht bei Potentialerhöhung. Diese Annahme ist jedoch nicht gerechtfertigt, erlaubt aber eine Abschätzung der zum Schichtaufbau tatsächlich verwendeten Elektrizitätsmengen Q

$$Q' = \int_0^t \{i(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}} - i_k(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}}\} dt \quad (7)$$

$\Delta \varepsilon_1 = 0,1 \text{ V}$		$\Delta \varepsilon_2 = 0,2 \text{ V}$	
$\varepsilon_{h,1} \rightarrow \varepsilon_{h,2}$	Q_1	$\varepsilon_{h,1} \rightarrow \varepsilon_{h,2}$	Q_2
V	mCb/cm ²	V	mCb/cm ²
1,0 $\rightarrow$ 1,1	0,9	1,0 $\rightarrow$ 1,2	7,2
1,1 $\rightarrow$ 1,2	2,4	1,1 $\rightarrow$ 1,3	8,1
1,2 $\rightarrow$ 1,3	4,5	1,2 $\rightarrow$ 1,4	9,3
1,3 $\rightarrow$ 1,4	4,8	1,3 $\rightarrow$ 1,5	7,5
1,4 $\rightarrow$ 1,5	3,3		
1,5 $\rightarrow$ 1,6	0,6		

Tab.1 Mit der potentiostatischen Doppelimpuls-
methode ermittelte Elektrizitätsmengen Q
bei verschiedenen Potentialen ε_h und ver-
schiedenem Potentialschritten $\Delta \varepsilon$, berechnet
nach Gl.(6)

Die in den Punkten P der potentiostatischen Ladekurve $i(t)_{\varepsilon h,1 \rightarrow 2}$ zur Zeit t fließenden Korrosionsstromdichten im nichtstationären Zustand $i_k(t)_{\varepsilon h,1 \rightarrow 2}$ könnten sich bei Erniedrigung des Potentials von $\varepsilon_{h,2}$ auf $\varepsilon_{h,3}$ ändern. Bei dieser Potentialerniedrigung wird aber nur eine Verkleinerung der Korrosionsstromdichte im nichtstationären Zustand $i_k(t)_{\varepsilon h,1 \rightarrow 2}$ auf den ermittelten Wert $i_k(t, \varepsilon_{h,3}[t])$ erfolgen. Da also $i_k(t)_{\varepsilon h,1 \rightarrow 2} > i_k(t, \varepsilon_{h,3}[t])$ sein wird, folgt direkt aus den Gl.(6) und (7) $Q' < Q$. Die tatsächlich für den Schichtaufbau verwendeten Elektrizitätsmengen Q' (Gl.7) werden also noch kleiner als die an sich schon sehr kleinen, mit der potentiostatischen Doppelimpulsmethode ermittelten und nach Gl.(6) berechneten Q -Werte sein. Über die Größe dieses möglichen Effektes kann jedoch nur wenig gesagt werden.

Darauf deutet besonders der Unterschied in den Q_1 - und Q_2 -Werten der Tab.1 beim Übergang von $\varepsilon_{h,1} = 1,0 \text{ V}$ auf $\varepsilon_{h,2} = 1,2 \text{ V}$ auf verschiedenen Wegen. Erfolgt der Übergang in zwei Schritten zu je $\Delta \varepsilon_1 = 0,1 \text{ V}$, so erhält man eine Elektrizitäts-

menge $Q_1 = 3,3 \text{ mCb/cm}^2$ (linke Spalte der Tab.1), während beim Übergang in einem Schritt $\Delta\epsilon_2 = 0,2 \text{ V}$ (rechte Spalte der Tab.1) eine Elektrizitätsmenge $Q_2 = 7,2 \text{ mCb/cm}^2$ ermittelt wurde. Bei höheren Potentialen wird der Unterschied zwischen Q_1 und Q_2 kleiner.

Das Verhältnis von Q_1 und Q_2 läßt sich unter Zuhilfenahme der Messungen von OKAMOTO und Mitarbeiter ⁴⁹⁾ erklären, die mit einer galvanostatischen Impulsmethode ⁵⁰⁾ Stromdichte-Überspannungs-Kurven bei verschiedenen stationären Potentialen zwischen $\epsilon_h = 0,7 \text{ V}$ und $\epsilon_h = 1,4 \text{ V}$ aufgenommen haben, ohne dabei den stationären Zustand zu stören. Diese Stromdichte-Überspannungs-Kurven gehorchen einer TAFEL-Gleichung $\eta = a + b \cdot \log i$, wobei der Neigungsfaktor b der TAFEL-Gleichung in dem Potentialbereich $\epsilon_h = 0,7 \text{ V}$ bis $1,15 \text{ V}$ mit wachsenden stationären Potentialen ansteigt und bei stationären Potentialen $\epsilon_h > 1,15 \text{ V}$ einen konstanten Wert von $b = 0,237 \text{ V}$ besitzt. Danach wird in dem Potentialbereich von $\epsilon_h < 1,15 \text{ V}$ bei der Erniedrigung des Potentials von $\epsilon_{h,2}$ auf $\epsilon_{h,3}$ die Verkleinerung der in den Punkten P zu den Zeiten t fließenden Korrosionsstromdichten im nichtstationären Zustand $i_k(t)_{\epsilon_{h,1-2}}$ auf den Wert $i_k(t, \epsilon_{h,3}[t])$ (Kurve c in Abb.20) umso größer sein, je kleiner das stationäre Potential $\epsilon_{h,3}$ und damit je kleiner der Neigungsfaktor b der TAFEL-Gleichung ist. Bei dem Übergang in einem Schritt zu $\Delta\epsilon_2 = 0,2 \text{ V}$ sind jedoch die stationären Potentiale anfangs kleiner als beim Übergang in zwei Schritten zu je $\Delta\epsilon_1 = 0,1 \text{ V}$, so daß in dem Potentialbereich $\epsilon_h < 1,15 \text{ V}$ dann $Q_1 < Q_2$ sein muß. In dem Potentialbereich $\epsilon_h > 1,15 \text{ V}$ ist $b = \text{const}$ und somit $Q_1 \approx Q_2$, ohne daß damit die ermittelte Kurve $i_k(t, \epsilon_{h,3}[t])$ mit der Korrosionsstromdichte im nichtstationären Zustand $i_k(t)_{\epsilon_{h,1-2}}$ identisch sein muß.

Die mit der potentiostatischen Doppelimpulsmethode ermittelten und nach Gl.(6) berechneten Elektrizitätsmengen Q , die in Tab.1 zusammengestellt sind, beziehen sich auf die geometrische Oberfläche der Elektrode. Zur Abschätzung der zum Schichtaufbau tatsächlich verwendeten Elektrizitätsmengen Q' müssen die ermittelten Werte noch mit dem Rauigkeitsfaktor σ

der Elektrode korrigiert werden. Der genaue Wert von σ ist unbekannt, jedoch kann man wie in Abschnitt III, A 2 c den gut möglichen Wert $\sigma \approx 6$ annehmen.

2. Chemisch-quantitative Analyse der potentiostatischen Ladekurven (Stromdichte-Zeit-Kurven) des passiven Nickels

a) Meßprinzip

Die Bestimmung der Korrosionsstromdichte im nichtstationären Zustand $i_k(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}}$ durch eine chemisch-analytische Methode erfolgte in der Apparatur, wie sie in Abschnitt II, 1 b beschrieben und in Abb. 4 schematisch dargestellt wurde. In dem Glasbecher A wurde unter potentiostatischen Bedingungen die Einstellung des stationären Zustandes der passiven Nickelelektrode beim Potential $\epsilon_{h,1}$ abgewartet. Anschließend wurde das Elektrodensystem, bestehend aus Meßelektrode und Bezugs-elektrode mit HABER-LUGGIN-Kapillare, nacheinander schnell in die Glasbecher B und C umgesetzt, ohne daß dadurch der stationäre Zustand des Systems merklich gestört wurde. Sämtliche Glasbecher enthielten den gleichen Elektrolyten, Bechër C eine genau vorgegebene Menge von 60 cm^3 . Der Becher B diente zum Abspülen des Elektrodensystems, um die Verschleppung von bereits korrodierten Nickelionen in den Glasbecher C zu vermeiden. Beim Eintauchen der passiven Nickelelektrode in den Becher C wurde das Potential potentiostatisch von dem Wert $\epsilon_{h,1}$ auf $\epsilon_{h,2}$ umgeschaltet und die sich einstellende Stromdichte $i(t)_{\epsilon_{h,1 \rightarrow 2}}$ (potentiostatische Ladekurve) registriert. Nach der Zeit t wurde die Messung durch Herausheben der Nickelelektrode aus dem Elektrolyten beendet und die potentiostatische Ladekurve abgebrochen. Das Herausheben der Nickelelektrode mußte unter eingeschalteten Strom geschehen, da sich sonst das Nickel aktiviert hätte, und das Ergebnis durch die dabei stattfindende Korrosion möglicherweise merklich verfälscht worden wäre.

Die quantitativ-analytische Bestimmung der Ni^{2+} -Ionenkonzentration erfolgte kolorimetrisch mit Dimethylglyoxim ⁵¹⁾ und mit Kaliumdithiooxalat und Triphenyl-methyl-arsonium-

chlorid als Triphenyl-methyl-arsonium-bis-dithiooxalat-Nickelat(II)-Komplex ⁵²⁾ in einem Gemisch von Acetophenon und Chloroform mittels eines ZEISS-Elko II. Das Kolorimeter wurde mit einer schwefelsauren Nickellösung geeicht, die durch coulometrische Auflösung einer Nickelelektrode im aktiven Zustand unter galvanostatischen Bedingungen hergestellt und deren Ni^{2+} -Ionenkonzentration sowohl durch Bestimmung des Gewichtsverlustes der Elektrode infolge der anodischen Auflösung als auch durch komplexometrische Titration mit Äthylen-diamintetraessigsäure (AeDTE) ^{*}) unter Verwendung von Murexid als Indikator ⁵³⁾ kontrolliert wurde.

b) Meßergebnisse

Die chemisch-quantitative Analyse der potentiostatischen Ladekurven $i(t)_{\epsilon_h, 1-2}$ wurde in 1 n H_2SO_4 bei 25,0 °C in dem Potentialbereich von $\epsilon_h = 1,0$ V bis 1,5 V durchgeführt, wobei die Potentialerhöhung in Schritten von 0,1 und 0,2 V erfolgte. Jede Ladekurve wurde mehrmals gemessen und nach verschiedenen Zeiten t bzw. Ladungszuständen (nichtstationären Zuständen) abgebrochen. Die durchgeführten potentiostatischen Ladekurven $i(t)_{\epsilon_h, 1-2}$ wurden nach

$$Q_b = \int_0^t \{i(t)_{\epsilon_h, 1-2}\} dt \quad (8)$$

ausgewertet und die während dieser Zeit korrodierten Nickel-mengen kolorimetrisch bestimmt. Aus der ermittelten Nickel-ionenkonzentration wurden über das FARADAYsche Gesetz unter Zugrundelegung der Nickelionenwertigkeit 2 die entsprechenden Elektrizitätsmengen Q_a berechnet. Der Vergleich der Q_a - und Q_b -Werte zeigt bei kleinen Potentialen ($\epsilon_h < 1,3$ V) Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit von ± 10 %. Das bedeutet, daß die tatsächlich für den Schichtaufbau bei einer Potential-erhöhung um 0,2 V eventuell verwendete Elektrizitätsmenge $Q_b - Q_a$ maximal 4 mCb/cm² betragen könnte, bezogen auf die

^{*}) Titriplex III-Lösung der Firma MERCK, Darmstadt

geometrische Elektrodenoberfläche. Unter Verwendung des bisher angenommenen Rauigkeitsfaktors $\sigma \approx 6$ würde dieser Wert etwa dem Aufbau einer monomolekularen Schicht entsprechen. Bei höheren Potentialen wird der Meßfehler größer, da die Einstellung des neuen stationären Zustandes bei $\varepsilon_{h,2}$ schneller erfolgt und damit die Unsicherheit in der Festlegung von $t = 0$ größeres Gewicht erhält.

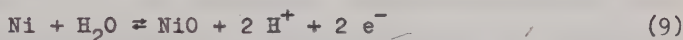
IV. D i s k u s s i o n

1. Zum FLADE-Potential des Nickels

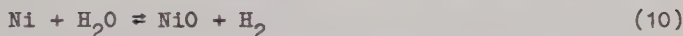
Für das FLADE-Potential ϵ_F des Nickels, das dem Bildungspotential der Passivschicht entspricht, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Wert

$$\epsilon_F = 0,355 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (\text{V}) \quad (1)$$

ermittelt. Da die Passivschicht des Nickels vermutlich aus NiO besteht ^{33,37}), sollte beim FLADE-Potential ϵ_F die Reaktion



stattfinden. Für die Zellbruttoreaktion,



die sich aus den Elektrodenbruttoreaktionen der Nickelelektrode (Gl.9) und der Gegenelektrode, z.B. der Wasserstoffelektrode $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ zusammensetzt, wird aus den thermodynamischen Daten nach

$$\epsilon = - \frac{\Delta G}{n F} \quad (11)$$

ein Normalpotential $E_0 = 0,108 \text{ V}$ ^{54,55}) bzw. $0,116 \text{ V}$ ^{33,56}), bezogen auf die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung, berechnet. Der experimentell gefundene Wert $E_{0,F} = 0,355 \text{ V}$ ist aber um etwa $0,24 \text{ V}$ positiver als der berechnete. Eine exakte Deutung dieser Abweichung kann noch nicht gegeben werden. Andererseits kann man aber auch nicht eine Übereinstimmung des thermodynamisch berechneten mit dem experimentell ermittelten Wert erwarten, da die Berechnung unter Zugrundelegung der thermodynamischen Daten kompakter Oxyde (makroskopisch dicke Schichten) durchgeführt wurde, während die experimentelle Messung an sehr dünnen Filmen erfolgte. Die thermodynamischen Werte sehr dünner Schichten sind zwar nicht bekannt,

jedoch werden sie wesentlich von denen dicker Schichten verschieden sein.

Da in der Zellbruttoreaktion Gl.(10) keine Wasserstoffionen enthalten sind, muß das nach Gl.(11) berechnete Potential, bezogen auf die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung, unabhängig vom pH-Wert sein. Das Potential der Wasserstoffelektrode, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, besitzt aber die bekannte pH-Abhängigkeit $\varepsilon_h = -0,059 \cdot \text{pH}$ (V), so daß sich für die pH-Abhängigkeit des FLADE-Potentials ε_F

$$\varepsilon_F = E_{O,F} - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (12)$$

ergibt. Diese pH-Abhängigkeit nach Gl.(12) konnte für das Nickel festgestellt werden, wie Abb.12 und Gl.(1) zeigen.

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Ergebnisse über die Messung des FLADE-Potentials ³⁹⁾ wurden inzwischen von TRUEB, TRÜMLER und IBL ⁵⁷⁾ bestätigt.

2. Die Passivierung des Nickels

Der Passivierungsvorgang kann wie folgt beschrieben werden: Beim FLADE-Potential ε_F beginnt die Bildung einer monomolekularen Passivschicht, die in 1 n H_2SO_4 bei dem Potential $\varepsilon_h = 0,62$ V etwa abgeschlossen ist. Erst nachdem eine lückenlose, monomolekulare Passivschicht vorliegt, ist das Nickel vollständig passiv^{*}). Bei positiveren Potentialen wächst die Passivschicht in ihrer Dicke oder in ihrem Sauerstoffgehalt.

Diese Vorstellung erklärt direkt den Verlauf der Potential-Zeit-Kurven (galvanostatische Ladekurven) der Passivierung. Ebenfalls ist damit der Verlauf der quasistationären Stromdichte-Potential-Kurven erklärbar. Danach beginnt beim Potential ε_F des Maximums der Stromdichte die Bildung einer

^{*}) Die Bezeichnung "vollständig passiv" soll nur den Kurvenverlauf beschreiben und nicht als Definition eines bestimmten Passivzustandes aufgefaßt werden. Leider ist bisher noch keine allseitig befriedigende Definition der Passivität gefunden worden.

monomolekularen Passivschicht. Das Absinken der Stromdichte in dem Potentialbereich von ε_F bis etwa 0,6 V wäre dann auf die zunehmende Bedeckung der Elektrodenoberfläche und die damit verbundene Verkleinerung der aktiven Korrosion an der unbedeckten Fläche zurückzuführen. Beim Potential des Abfalles der Stromdichte auf sehr kleine Werte, in 1 n H_2SO_4 bei etwa 0,6 V, wäre dann die monomolekulare Passivschicht nahezu lückenlos ausgebildet.

Analog dazu läßt sich der Aktivierungsvorgang an Hand der Potential-Zeit-Kurven der Ausschaltaktivierung beschreiben. Die bei höheren Potentialen vorliegende Passivschicht wird nach Ausschalten des passivitätserhaltenden, anodischen Stromes bis auf eine monomolekulare Lage reduziert. Hierbei sinkt das Potential bis auf etwa 0,6 V. Anschließend wird nach der Bildung erster aktiver Oberflächenbezirke die monomolekulare Passivschicht spontan durch Lokalströme aufgelöst. Das Potential sinkt dabei ebenfalls spontan. Die schlechte Reproduzierbarkeit des Potentials des Haltepunktes bei etwa 0,6 V erklärt sich dann durch eine vorzeitige Bildung dieser aktiven Oberflächenbezirke aufgrund ungleichmäßiger Abtragung der dickeren Schicht und eine damit verbundene spontane Auflösung der Passivschicht.

Bei der verzögerten Ausschaltaktivierung (vgl. Abb.18) verhindert man die spontane Aktivierung durch Lokalströme durch den kleinen anodischen Polarisationsstrom und baut die Schicht kontinuierlich ab.

Der stetige Übergang vom aktiven in den passiven Zustand und umgekehrt unter potentiostatischen Bedingungen, wie es der kontinuierliche Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven des Nickels (Abb.7 bis 11) zeigt, wurde ebenfalls an anderen Metallen beobachtet, z.B. am Chrom von OLIVIER ⁵⁸⁾, an Eisen-Chrom-Legierungen von OLIVIER ⁵⁸⁾ und M.PRAZAK, V.PRAZAK und CIHAL ⁵⁹⁾, an Nickel-Kupfer-Legierungen von OSTERWALD und UHLIG ³⁵⁾, am Eisen in neutralen Lösungen von CHRISTIANSEN, HØEG, MICHELSEN, NIELSEN und NORD ⁶⁰⁾ und am Eisen in alkalischen Lösungen von MUELLER ⁶¹⁾. Auch am Eisen in sauren Lösungen wird von FRANCK ⁶²⁾, NORD und Mitarbeitern ⁶⁰⁾, HERBS-LEB und ENGELL ⁶³⁾ und OSTERWALD ⁶⁴⁾ ein stetiger Übergang

vom aktiven in den passiven Zustand vermutet, wofür sich bereits Andeutungen bei BARTLETT und STEPHENSEN⁶⁵⁾ finden.

Das Absinken der Stromdichte in den Stromdichte-Potential-Kurven bei Potentialen $\varepsilon_h > \varepsilon_F$ wird in der vorliegenden Arbeit auf eine zunehmende Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit einem Passivfilm und auf die damit verbundene Verkleinerung der aktiven Korrosion an der unbedeckten Fläche zurückgeführt. Die beim Aktiv-Passiv-Übergang unter potentiostatischen Bedingungen fließende Stromdichte i wird sich demnach aus einer Korrosionsstromdichte der aktiven (schichtfreien) Elektrodenoberfläche $i_{k,a}^*$ und einer Korrosionsstromdichte der passiven (bedeckten) Elektrodenoberfläche $i_{k,p}^*$ additiv zusammensetzen,

$$i = i_{k,a}^*(\varepsilon, \Theta[\varepsilon, pH], pH) + i_{k,p}^*(\varepsilon, \Theta[\varepsilon, pH], pH) \quad (13)$$

bzw.

$$i = \{1 - \Theta(\varepsilon, pH)\} \cdot i_{k,a}(\varepsilon, pH) + \Theta(\varepsilon, pH) \cdot i_{k,p}(\varepsilon, pH) \quad (14)$$

wobei der Bedeckungsgrad Θ das Verhältnis der mit einer Passivschicht bedeckten Elektrodenoberfläche F_{bed} zur Gesamtoberfläche F_{ges} ist,

$$\Theta = \frac{F_{bed}}{F_{ges}} \quad (15)$$

$$1 - \Theta = \frac{F_{frei}}{F_{ges}} \quad (16)$$

Für die Korrosionsstromdichte einer aktiven (schichtfreien) Elektrode $i_{k,a}(\varepsilon, pH)$ gilt für Potentiale $\varepsilon \gg \varepsilon_0$, wobei ε_0 das Gleichgewichtspotential der Elektrode ist,

$$i_{k,a} = i_{o,a}(pH) \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_a z_a F}{R T}(\varepsilon - \varepsilon_0)\right\} \quad (17)$$

Für die Korrosionsstromdichte einer passiven (bedeckten) Elektrode $i_{k,p}(\varepsilon, pH)$ bei $\varepsilon \gg \varepsilon_0$ sollte

$$i_{k,p} = i_{o,p}(pH) \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_p z_p F}{R T}(\varepsilon - \varepsilon_o)\right\} \quad (18)$$

gelten, wie es am passiven Nickel von VETTER und ARNOLD^{21,66)} in dem Potentialbereich von $\varepsilon_h = 1,23$ V bis 1,53 V bestätigt wurde.

Für die fließende Stromdichte i folgt somit aus den Gl.(14), (17) und (18) für $\varepsilon \gg \varepsilon_o$

$$i = \left\{1 - \Theta(\varepsilon, pH)\right\} \cdot i_{o,a}(pH) \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_a z_a F}{R T}(\varepsilon - \varepsilon_o)\right\} + \Theta(\varepsilon, pH) \cdot i_{o,p}(pH) \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_p z_p F}{R T}(\varepsilon - \varepsilon_o)\right\} \quad (19)$$

Abb.21 zeigt die potentiostatische Stromdichte-Potential-Kurve des Nickels in dem Potentialbereich von $\varepsilon_h = 0,2$ V bis 1,5 V in halblogarithmischer Darstellung, zusammengesetzt aus der quasistationären, potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurve des Aktiv-Passiv-Überganges (Kurve a der Abb.7) und der potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurve des passiven Nickels⁶⁶⁾.

Im aktiven Zustand folgt aus Gl.(19) mit $\Theta = 0$ für $\varepsilon \gg \varepsilon_o$

$$i = i_{o,a}(pH) \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_a z_a F}{R T}(\varepsilon - \varepsilon_o)\right\} \quad (20)$$

bzw. die TAFELSche Beziehung für die aktive Korrosion,

$$\ln i_{k,a} = A + \frac{\alpha_a z_a F}{R T} \varepsilon \quad (21)$$

der die Stromdichte-Potential-Kurve des aktiven Nickels in dem Potentialbereich von $\varepsilon_h = 0,24$ V bis 0,33 V folgt. Bei Potentialen $\varepsilon_h > 0,33$ V wird die Abweichung von der TAFELSchen Geraden Gl.(21) auf eine beginnende Bedeckung der Elektrodenoberfläche $0 < \Theta < 1$ zurückgeführt. Die TAFELSche Beziehung

für die aktive Korrosion $i_{k,a}(\epsilon)$, Gl.(21), ist in Abb.21 eingezeichnet, und es ergibt sich für den Durchtrittsfaktor der aktiven Korrosion α_a mit $z_a = 2$ (Ni^{2+} -Ionen) der durchaus noch mögliche Wert $\alpha_a = 0,18$.

Im passiven Zustand folgt aus Gl.(19) mit $\Theta = 1$ für $\epsilon \gg \epsilon_0$

$$i = i_{o,p}(\text{pH}) \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_p z_p F}{R T}(\epsilon - \epsilon_0)\right\} \quad (22)$$

bzw. die TAFELSche Beziehung für die passive Korrosion

$$\ln i_{k,p} = B + \frac{\alpha_p z_p F}{R T} \epsilon \quad (23)$$

der die Stromdichte-Potential-Kurve des passiven Nickels in dem Potentialbereich $\epsilon_h = 1,23$ V bis 1,53 V folgt. Die Abweichung der gemessenen i -Werte von der TAFELSchen Geraden Gl.(23) bei Potentialen $\epsilon_h < 1,23$ V kann durch eine nicht

vollständige Bedeckung der Elektrodenoberfläche, $\Theta \neq 1$, erklärt werden. Die TAFELSche Beziehung für die passive Korrosion $i_{k,p}(\epsilon)$, Gl.(23), ist ebenfalls in Abb.21 eingezeichnet, und es ergibt sich für den Durchtrittsfaktor der passiven Korrosion $\alpha_p = 0,21$.

Aus den Abweichungen der gemessenen i -Werte von den TAFELSchen Beziehungen der aktiven Korrosion $i_{k,a}(\epsilon)$, Gl.(21), und der passiven

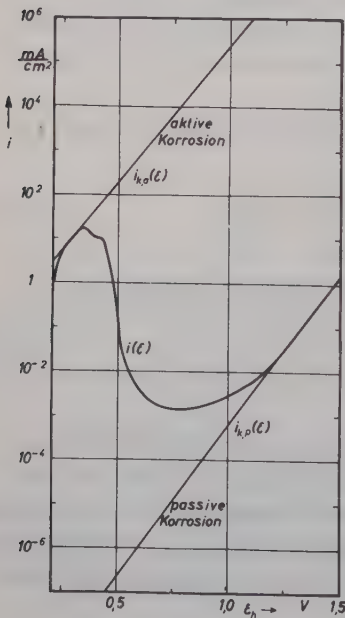


Abb.21

Stromdichte-Potential-Kurve des Nickels bei $25,0^\circ\text{C}$ in $1\text{ n H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 0,3$)

Korrosion $i_{k,p}(\varepsilon)$, Gl.(23), die auf eine teilweise Bedeckung der Elektrodenoberfläche $0 < \Theta < 1$ zurückgeführt werden, ergibt sich aus Gl.(14) für den Bedeckungsgrad $\Theta(\varepsilon)$

$$\Theta(\varepsilon) = \frac{i_{k,a} - i}{i_{k,a} - i_{k,p}} \quad (24)$$

bzw. wenn

$$\{1 - \Theta(\varepsilon, \text{pH})\} \cdot i_{k,a}(\varepsilon, \text{pH}) \gg \Theta(\varepsilon, \text{pH}) \cdot i_{k,p}(\varepsilon, \text{pH})$$

$$\Theta(\varepsilon) = 1 - \frac{i}{i_{k,a}} \quad (25)$$

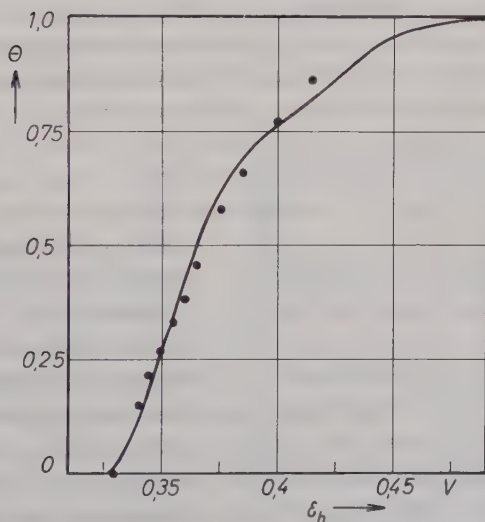


Abb.22 Abhängigkeit des Bedeckungsgrades $\Theta(\varepsilon)$ vom Potential ε_h der Nickelelektrode bei 25,0 °C in 1 n H_2SO_4 (pH = 0,3), berechnet nach Gl.(25) aus den potentiostatischen Messungen. Die eingezeichneten Punkte sind aus den galvanostatischen Einschaltmessungen nach Gl.(30) mit Gl.(31) abgeschätzt.

Die nach Gl.(25) berechnete Abhängigkeit des Bedeckungsgrades vom Potential der Nickelelektrode $\Theta(\epsilon)$ ist in Abb.22 in linearer Darstellung gezeichnet. Die Abhängigkeit der freien (unbedeckten) Elektrodenoberfläche $1 - \Theta$ vom Potential ϵ_h der Nickelelektrode wurde nach Gl.(24) abgeschätzt und in Abb.23 halblogarithmisch dargestellt. Abb.22 zeigt, daß die Bedeckung der Nickelelektrode in 1 n H_2SO_4 bei 25,0 °C bei dem Potential $\epsilon_h = 0,33$ V beginnt, bei $\epsilon_h = 0,365$ V der Bedeckungsgrad einen Wert $\Theta = 0,5$ erreicht und bei $\epsilon_h = 0,48$ V die Bedeckung beinahe abgeschlossen ist ($\Theta = 0,99$). Bei höheren Potentialen ist die Gültigkeit der TAFELschen Beziehung für die aktive Korrosion $i_{k,a}(\epsilon)$, Gl.(21), nicht gesichert. Extrapoliert man aber trotzdem Gl.(21) auf Potentiale $\epsilon_h > 0,5$ V, so würde demnach in dem Potentialbereich $\epsilon_h = 0,48$ V bis 1,23 V der Bedeckungsgrad nur sehr langsam von $\Theta = 0,99$ bis 1,00 ansteigen, wie aus Abb.23 zu ersehen ist. In diesem Potentialbereich könnten dann aktive unbedeckte Oberflächenbezirke (aktive Poren) existieren, und erst bei Potentialen $\epsilon_h > 1,23$ V

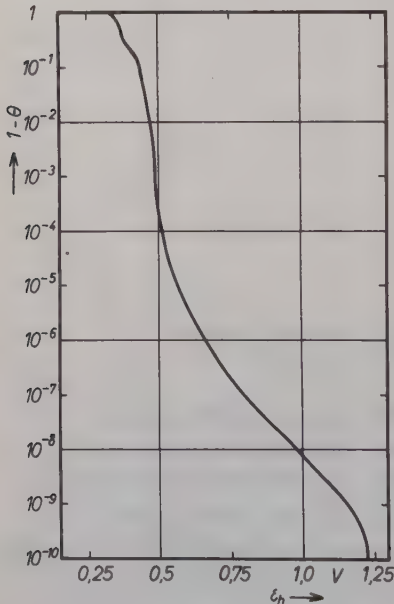


Abb.23

Halblogarithmische Darstellung der freien (unbedeckten) Oberfläche $1 - \Theta(\epsilon)$ der Nickelelektrode in Abhängigkeit vom Potential ϵ_h bei 25,0 °C in 1 n H_2SO_4 , nach Gl.(24) aus den potentiostatischen Messungen abgeschätzt

wäre mit einer porenfreien Bedeckung ($\Theta = 1,00$) der Elektrodenoberfläche mit einer Passivschicht zu rechnen. Aus Abb.23 ergibt sich für ein Potential kurz unterhalb der porenfreien Bedeckung, z.B. für ein Potential von $\varepsilon_h = 1,2$ V, eine kleinste aktive unbedeckte Oberfläche $1 - \Theta = 5 \cdot 10^{-10}$. Dieser Wert $F_{\text{frei}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ pro Flächeneinheit (cm^2) ist gerade noch sinnvoll. Wegen der experimentell beobachteten homogenen Verteilung der Passivitätseigenschaften sowohl bezüglich der Elektrodengröße als auch der Stellung der HABER-LUGGIN-Kapillare müssen die in diesem Potentialbereich existierenden Poren statistisch verteilt sein. Nimmt man 10^3 Poren/ cm^2 an, so ergibt sich daraus ein Porendurchmesser von etwa 80 AE, bzw. bei 10^4 Poren/ cm^2 eine Porengröße von etwa 25 AE. Diese Größe der kleinsten, einzelnen Poren ist durchaus noch physikalisch sinnvoll.

Der in diesem Potentialbereich $0,33 \text{ V} < \varepsilon_h < 1,23 \text{ V}$ in den aktiven Poren auftretende ohmsche Spannungsabfall η_Ω ist kleiner als die Meßgenauigkeit, so daß er die Messungen nicht merklich verfälscht, wie die folgende Abschätzung zeigt. Der kleinste, nach den Berechnungen auftretende, aktive (unbedeckte) Oberflächenbezirk (Summe aller aktiven Porenflächen) beträgt bei $\varepsilon_h = 1,2 \text{ V}$ $F_{\text{frei}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ pro Flächeneinheit (cm^2). Mit der spezifischen Leitfähigkeit $\kappa = 0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für 1 n H_2SO_4 , einer Porentiefe (Schichtdicke) von maximal etwa 10^{-7} cm (Monoschicht) und der durch diese Porenfläche fließenden Stromdichte $i_{k,a}^* = (1 - \Theta) \cdot i_{k,a}$ ergibt sich ein ohmscher Spannungsabfall η_Ω von etwa 2 mV in den aktiven Poren. Dieser Wert ist direkt $i_{k,a}$ proportional und wird daher mit fallenden Potentialen noch sehr viel kleiner, so daß der ohmsche Spannungsabfall η_Ω in den aktiven Poren immerunterhalb der Meßgenauigkeit liegt.

Aus den galvanostatischen Ladekurven (Potential-Zeit-Kurven) der Passivierung (Abb.16 und 17) mit der Passivierungsstromdichte i könnte man ebenfalls aus der Abhängigkeit des Potentials ε_h von der geflossenen Elektrizitätsmenge Q den Bedeckungsgrad $\Theta(\varepsilon)$ abschätzen. Aus den FARADAYschen Gesetzen ergibt sich für den Beginn der Passivierung für $\Theta(\varepsilon)$

$$\Theta(\varepsilon[t]) = \frac{f}{z e_0 \sigma} Q(\varepsilon[t], t) \quad (26)$$

mit

$$Q(\varepsilon[t], t) = \int_0^t \left\{ i - \{1 - \Theta(\varepsilon[t])\} \cdot i_{k,a}(\varepsilon[t]) - \right. \\ \left. - \Theta(\varepsilon[t]) \cdot i_{k,p}(\varepsilon[t]) \right\} dt \quad (27)$$

Dabei ist f der mittlere Flächenbedarf einer Passivschichtmolekel, e_0 die Elementarladung, z die Anzahl der pro Molekel umgesetzten Elementarladungen (Elektrodenreaktionswertigkeit) und σ der Rauigkeitsfaktor der Elektrodenoberfläche. Für $\Theta(\varepsilon)$ ergibt sich somit aus Gl.(26) mit Gl.(27) die Differentialgleichung

$$\frac{d\Theta}{d\varepsilon} + \frac{f}{z e_0 \sigma} \cdot \frac{dt}{d\varepsilon} \{ i_{k,p}(\varepsilon) - i_{k,a}(\varepsilon) \} \cdot \Theta + \\ + \frac{f}{z e_0 \sigma} \cdot \frac{dt}{d\varepsilon} \{ i_{k,a}(\varepsilon) - i \} = 0 \quad (28)$$

die exakt lösbar ist.

Die Meßgenauigkeit der galvanostatischen Ladekurven der Passivierung ist jedoch viel geringer als die der potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven und außerdem kann man bei der galvanostatischen Passivierung nur im Anfang der Ladekurve, also bei kleinen Potentialen, stationäre Zustände der Nickelelektrode erwarten. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit auf eine exakte Lösung der Differentialgleichung (28) verzichtet und nur ein orientierender Vergleich der aus der potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurve nach Gl.(25) berechneten Θ -Werte (Abb.22) mit der Differentialgleichung (28) durchgeführt.

Unter Zugrundelegung der aus den Stromdichte-Potential-Kurven nach Gl.(25) berechneten Θ -Werte wurden mit $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Cb, $z = 2$ (Ni^{2+} -Ionen) und unter der Annahme eines gut möglichen Faktors $f/\sigma = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ($f \approx 10 \text{ AE}^2$, $\sigma \approx 6$) die Werte für $d\Theta/d\varepsilon$ in Abhängigkeit vom Potential aus Gl.(28) berechnet, wobei die $dt/d\varepsilon$ -Werte direkt der galvanostatischen Ladekurve der Passivierung (Abb.16) entnommen wurden. Die auf diese Weise aus Gl.(28) ermittelten $d\Theta/d\varepsilon$ -Werte stimmen in dem Potentialbereich $\varepsilon_h < 0,42 \text{ V}$ mit denen der $\Theta(\varepsilon)$ -Kurve der Abb.22 befriedigend überein. Eine ähnliche Übereinstimmung für $\Theta(\varepsilon)$ findet man bei einer direkten, näherungsweise Ermittlung von $\Theta(\varepsilon)$ aus den Gl.(26) und (27). Im ersten Teil der galvanostatischen Ladekurve, also bei kleinen Potentialen, kann man $i_{k,p}$ vernachlässigen, da

$$\Theta(\varepsilon[t]) \cdot i_{k,p}(\varepsilon[t]) \ll \{1 - \Theta(\varepsilon[t])\} \cdot i_{k,a}(\varepsilon[t]) < i \quad (29)$$

gilt. Damit folgt aus den Gl.(26) und (27) für kleine Änderungen des Bedeckungsgrades $\Delta\Theta(\varepsilon)$ in Abhängigkeit von kleinen Änderungen der Elektrizitätsmenge $\Delta Q(\varepsilon[t])$ in erster Näherung

$$\Delta\Theta_j(\varepsilon) = \frac{f}{z e_0 \sigma} \cdot \Delta Q_j(\varepsilon) \quad (30)$$

mit

$$\Delta Q_j(\varepsilon) = \left\{ i - \left[1 - \sum_{1}^{j-1} \Delta\Theta_j(\varepsilon) \right] \cdot i_{k,a} \right\} \cdot \Delta t \quad (31)$$

In Abb.22 sind die nach Gl.(30) mit Gl.(31) aus der galvanostatischen Ladekurve der Passivierung (Abb.16) für den Potentialbereich $\varepsilon_h < 0,42 \text{ V}$ sukzessiv abgeschätzten Θ -Werte als Punkte eingezeichnet. Dabei wurde wiederum der gut mögliche Wert des Faktors $f/\sigma = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ($f \approx 10 \text{ AE}^2$, $\sigma \approx 6$) angenommen. Die so erhaltenen Punkte liegen unter Berücksichtigung der geringen Meßgenauigkeit befriedigend auf der nach

Gl.(25) aus der quasistationären, potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurve berechneten Abhängigkeit des Bedeckungsgrades vom Potential $\Theta(\epsilon)$. Die Abweichungen bei Potentialen $\epsilon_h > 0,42$ V sind darauf zurückzuführen, daß bei diesen Potentialen der stationäre Zustand der Nickelelektrode bei der galvanostatischen Passivierung keinesfalls eingestellt sein wird.

MUELLER⁶¹⁾ bestätigt für Eisen in alkalischen Lösungen die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Vorstellungen, daß der langsame Abfall der Stromdichte in den potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven bei steigenden Potentialen $\epsilon_h > \epsilon_P$ auf eine zunehmende Bedeckung der aktiven Elektrodenoberfläche mit einer Passivschicht und damit auf eine mit dem Potential wachsende Korrosionshemmung zurückgeführt wird.

3. Die Dicke der Passivschicht

Nach den in dem vorhergehenden Abschnitt entwickelten Vorstellungen wird in dem Potentialbereich von $\epsilon_h = 0,33$ V bis $\epsilon_h = 1,23$ V (in 1 n H_2SO_4) eine porenfreie, monomolekulare Passivschicht auf der Nickelelektrode ausgebildet. Die Messungen mit einer potentiostatischen Doppelimpulsmethode und die chemisch-quantitative Analyse der potentiostatischen Ladekurven (Stromdichte-Zeit-Kurven) zur Ermittlung der Korrosion des Nickels im nichtstationären Zustand und der zum Schichtaufbau erforderlichen und tatsächlich verwendeten Elektrizitätsmengen bei Potentialerhöhung stehen dazu nicht im Widerspruch.

Für Potentiale $\epsilon_h > 1,23$ V (in 1 n H_2SO_4 , pH = 0,3) sind die auf diese Weise ermittelten Elektrizitätsmengen ebenfalls sehr klein, so daß für den Potentialbereich $1,23$ V $< \epsilon_h < 1,5$ V mit einem Schichtdickenwachstum von maximal einer Monoschicht pro 100 mV Potentialerhöhung gerechnet werden kann. Da jedoch die Korrosionsstromdichte des passiven Nickels im nichtstationären Zustand größer als angegeben sein kann, wird das Schichtdickenwachstum noch kleiner als angegeben sein. Diese Größenordnung des Schichtdickenwachstums wird

ebenfalls von der durchgeführten chemisch-quantitativen Analyse der potentiostatischen Ladekurven bestätigt. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit elektronenoptischen Messungen der Passivschicht des Nickels von PFISTERER, POLITYCKY und FUCHS ³⁷⁾ und mit Untersuchungen von SCHWABE und DIETZ ¹⁹⁾.

Bei Potentialen $\varepsilon_h > 1,5$ V ist eine weitere Oxydation der Passivschicht möglich ^{67,68)}, die eventuell mit einem Schichtdickenwachstum verbunden sein könnte.

V. Zusammenfassung

Die Aufnahme von quasistationären, potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven des Nickels in Schwefelsäure bei 25,0 °C in dem Potentialbereich $\epsilon_h = 0$ bis 0,8 V und dem pH-Bereich < 3 zeigen, daß die Stromdichte bei dem Potential $\epsilon_F = 0,355 - 0,059 \cdot \text{pH}$ (V) ein ausgeprägtes Maximum besitzt, das als das FLADE-Potential des Nickels angesehen wird. Erst bei einem Potential von etwa 0,6 V (in 1 n H₂SO₄, pH = 0,3) sinkt die Stromdichte auf sehr kleine Werte.

Der Verlauf der in 1 n H₂SO₄ bei 25,0 °C aufgenommenen Potential-Zeit-Kurven (galvanostatische Ladekurven) der Passivierung steht damit in guter Übereinstimmung. Die Ladekurven zeigen einen ersten Anstieg zwischen $\epsilon_F = 0,34$ V und etwa 0,6 V und einen zweiten Anstieg bei $\epsilon_h > 0,6$ V. Der erste Anstieg benötigt eine Elektrizitätsmenge von etwa 4 mCb/cm², die etwa der Bildung einer monomolekularen Passivschicht entspricht.

Die Potential-Zeit-Kurven der Ausschaltaktivierung zeigen einen ausgeprägten Haltepunkt bei etwa 0,6 V (in 1 n H₂SO₄) mit anschließender spontaner Aktivierung des Nickels. Die Potential-Zeit-Kurven der kathodischen Aktivierung geben keine Aussage über das FLADE-Potential des Nickels.

Der langsame Abfall der Stromdichte in den potentiostatischen Stromdichte-Potential-Kurven bei steigenden Potentialen $\epsilon_h > \epsilon_F$ wird auf eine zunehmende Bedeckung der aktiven Elektrodenoberfläche mit einer Passivschicht und damit auf eine mit dem Potential wachsende Korrosionshemmung zurückgeführt. Erst bei Potentialen $\epsilon_h > 1,23$ V (in 1 n H₂SO₄) kann mit einer porenfreien Passivschichtbedeckung ($\theta = 1,00$) der Nিকেlelektrode gerechnet werden.

Aus den Messungen mit einer potentiostatischen Doppelimpulsmethode und der chemisch-quantitativen Analyse der potentiostatischen Ladekurven (Stromdichte-Zeit-Kurven) des passiven Nickels folgt, daß in dem Potentialbereich $1,2 \text{ V} < \epsilon_h < 1,5 \text{ V}$ die Passivschicht um maximal eine Monoschicht pro 100 mV Potentialerhöhung wachsen kann.

VI. L i t e r a t u r

- 1) K.J.VETTER, "Über den Mechanismus der elektrochemischen Passivschichtbildung" in H.FISCHER, K.HAUFFE und W.WIEDERHOIT, "Passivierende Filme und Deckschichten", Springer-Verlag, 1956, S.72
- 2) K.J.VETTER, "Elektrochemische Kinetik", Springer-Verlag, 1961, S.602 ff.
- 3) U.F.FRANCK, "Elektronen- und Ionenleitung in elektrolytischen Deckschichten und ihre Bedeutung für die Passivität der Metalle" in W.SCHOTTKY, "Halbleiterprobleme II", Braunschweig, 1955, S.214
- 4) K.J.VETTER, Z. physik. Chem. 202, 1 (1953);
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 642 (1958)
- K.J.VETTER und K.ARNOLD,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 244 (1960), Fußnote 46
- 5) K.J.VETTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 274 (1951), spez. S.278
- 6) F.FLADE, Z. physik. Chem A 76, 513 (1911)
- 7) C.WAGNER, Diskussionsbemerkung beim internationalen Symposium über die Passivität der Metalle, Heiligenberg, 1957
- 8) Gmelins Handbuch d. anorg. Chem., Verlag Chemie, Weinheim, 8. Auflage, Bd. 59 (Fe) A, S.314
- 9) W.HISINGER und J.J.BERZELIUS,
Gilb. Ann. 27, 275 (1807)
- 10) Ch.F.SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. 37, 390 (1836); 38, 444 (1837);
39, 342 (1837); 41, 53 (1838);
43, 103 (1839)
- 11) Ch.F.SCHÖNBEIN und M.FARADAY,
Phil. Mag. (3) 9, 53, 57, 122 (1836)
- 12) J.W.HITTORF, Z. physik. Chem. A 34, 385 (1900)
- 13) Le BLANC, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 6, 472 (1900)

- 14) V.ROTHMUND und F.EISENKOLB,
Z. physik. Chem. 110, 384 (1924)
- F.FÖRSTER und F.KRÜGER,
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
33, 406 (1927)
- K.GEORGI,
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
38, 681, 714 (1932); 39, 736 (1933)
- 15) K.HAUFFE und I.PFEIFFER,
Z. Metallkunde 45, 554 (1954)
- 16) R.LANDSBERG und M.HOLLNAGEL,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 58, 680 (1954); 60, 1098 (1956)
- 17) G.OKAMOTO, H.KOBAYASHI, M.NAGAYAMA und N.SATO,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 62, 775 (1958)
- 18) G.OKAMOTO und N.SATO,
J. electrochem. Soc. Japan 27, 321 (1959);
Overseas Ed. 27, E 125 (1959);
Nihon Kinzokugakkaishi 24, 105, 179,
183 (1960)
- N.SATO und G.OKAMOTO,
Trans. Japan Inst. Metals 2, 113 (1961);
Second International Symposium on Passivity
Toronto, 1962;
J. electrochem. Soc. 110, 605 (1963)
- 19) K.SCHWABE und G.DIETZ,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 62, 751 (1958)
- 20) R.PIONTELLI und G.SERRAVALLE,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 62, 759 (1958)
- 21) K.J.VETTER und K.ARNOLD,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 64, 244 (1960)
- 22) K.ARNOLD,
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin,
1958
- 23) J.OSTERWALD und H.FELLER,
J. electrochem. Soc. 107, 473 (1960)
- 24) L.F.TRUEB, G.TRÜMPLER und N.IBL,
Helv. chim. Acta 44, 960, 1433 (1961)
- 25) J.H.BARTLETT, W.P.PERKINS, L.D.FERGUSON, J.A.GARDENER jr,
Techn. Report No.8, U.S. Army Research
Office (Durham), Univ. of Illinois,
Urbana, Dept. of Phys., June 1962

- 26) I.EPELBOIN, Second International Symposium on
Passivity, Toronto, 1962
- 27) V.ROTHMUND und F.EISENKOLB,
Z. physik. Chem. 110, 384 (1924), spez.
S.387
- 28) K.GEORGI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
38, 681 (1932)
- 29) G.TRÜMPLER und H.MEYER,
Helv. chim. Acta 35, 1304 (1952)
G.TRÜMPLER und W.SAXER,
Helv. chim. Acta 36, 1630 (1953);
39, 1733 (1956)
- 30) W.KATZ, Z. Metallkunde 44, 108 (1953)
- 31) Y.M.KOLOTYRKIN, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 62, 664 (1958)
- 32) G.OKAMOTO, H.KOBAYASHI, N.SATO und M.NAGAYAMA,
J. electrochem. Soc. Japan 25, 199 (1957)
- 33) G.OKAMOTO, T.TAKAISHI und N.SATO,
J. electrochem. Soc. Japan 26, 615 (1958);
Overseas Ed. 26, E 188 (1958)
- 34) G.OKAMOTO und N.SATO,
Nihon Kinzokugakkaishi 23, 662 (1959);
Trans. Japan Inst. Metals 1, 16 (1960)
- 35) J.OSTERWALD und H.H.UHLIG,
J. electrochem. Soc. 108, 515 (1961)
- 36) L.TRONSTAD, Z. physik. Chem. 142, 241 (1929), spez.
S.265
- 37) H.PFISTERER, A.POLITYCKY und E.FUCHS,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 63, 257 (1959)
- 38) K.J.VETTER, Z. physik. Chem. 194, 199 (1950);
199, 22 (1952)
- 39) K.ARNOLD und K.J.VETTER,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 64, 407 (1960)
- 40) W.MEHL, M.A.V.DEVANATHAN, J.O'M.BOCKRIS,
Rev. sci. Instruments 29, 180 (1958)
- 41) W.J.MÜLLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
33, 401 (1927);
Wiener Monatsh. 48, 559 (1927)

- 42) B.KABANOW, Acta physicochim. USSR 5, 193 (1936)
A.HICKLING, Trans. Faraday Soc. 35, 1540 (1937)
F.P.BOWDEN und J.N.AGAR,
Ann. Rep. Progr. Chem. 35, 90 (1938)
J.N.AGAR und F.P.BOWDEN,
Proc. Roy. Soc., London, Ser. A
169, 206 (1939)
G.FALK und E.LANGE,
Z. Naturforsch. 1, 388 (1946)
K.J.VETTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
55, 274 (1951), spez. S.278
R.PIONTELLI, G.BIANCHI und R.ALETTI,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 56, 86 (1952)
C.A.KNORR, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 57, 599 (1953)
R.PIONTELLI, G.BIANCHI, U.BERTOCCI, C.GUERCI und B.RIVOITA,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 58, 54 (1954)
R.PIONTELLI, U.BERTOCCI, G.BIANCHI, C.GUERCI und G.POLI,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 58, 86 (1954)
R.PIONTELLI, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 59, 778 (1955)
T.BERZINS und P.DELAHAY,
J. Amer. chem. Soc. 77, 6448 (1955);
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 59, 792 (1955)
M.BREITER und T.GUGGENBERGER,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 60, 594 (1956); 62, 859 (1958)
43) G.FALK, M.KRIEG und E.LANGE,
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
55, 396 (1951)
W.LORENZ, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 58, 912 (1954)
H.GERISCHER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 62, 256 (1958)
44) G.FALK und E.LANGE,
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
54, 132 (1950)

- 45) U.F.FRANCK und K.G.WEIL,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 56, 814 (1952)
- 46) K.J.VETTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
55, 274 (1951)
- 47) K.J.VETTER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 59, 67 (1955)
- 48) K.J.VETTER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 58, 230 (1954); 64, 642 (1958)
- K.G.WEIL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 59, 711 (1955)
- 49) G.OKAMOTO, H.KOBAYASHI, M.NAGAYAMA und N.SATO,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 62, 775 (1958), spez. Abb.8 und 9,
S.778, 779
- 50) G.OKAMOTO, M.NAGAYAMA und N.SATO,
J. chem. Soc. Japan 93, 238 (1957);
C. R. de VIII. Reunion du CITCE,
Madrid, 1956, S.72
- 51) A.P.ROLLET, C. R. hebdom. Seances Acad. Sci. 183, 212
(1926)
- K.DIETRICH und K.SCHMITT,
Z. analyt. Chem. 109, 25 (1937)
- B.LANGE, "Kolorimetrische Analyse", Verlag Chemie,
1952, S.119 ff.
- 52) A.J.CAMERON und N.A.GIBSON,
Anal. Chim. Acta 24, 360 (1961)
- 53) G.SCHWARZENBACH, "Die komplexometrische Titration",
Stuttgart, 1955, S.66, 68
- 54) W.M.LATIMER, "Oxidation Potentials", Prentice-Hall,
N.J., 2.Auflage, 1952, S.199
- 55) F.D.ROSSINI, D.D.WAGMAN, W.H.EVANS, S.LEVINE und I.JAFFE,
"Selected Values of Chemical thermodynamic Properties", National Bureau of
Standards, Washington, 1952
- 56) M.POURBAIX, N.de ZOUBOV und E.DEITOMBE,
Proc. CITCE, Lindau 7, 193 (1955)
- 57) L.F.TRUEB, G.TRÜMPLER und N.IBL,
Helv. chim. acta 44, 960 (1961)
- 58) R.OLIVIER, Dissertation Leiden, 1955

- 59) M.PRAZAK, V.PRAZAK und V.CIHAL,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 62, 739 (1958)
- 60) K.A.CHRISTIANSEN, H.HØEG, K.MICHELSSEN, G.B.NIELSEN und
H.NORD, Acta chem. scand. 15, 300 (1961)
- 61) W.A.MUELLER, J. electrochem. Soc. 107, 157 (1960)
- 62) U.F.FRANCK, Werkstoffe und Korrosion 11, 401 (1960)
- 63) G.HERBSLEB und H.J.ENGELL,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 65, 881 (1961)
- 64) J.OSTERWALD, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 66, 401 (1962)
- 65) J.H.BARTLETT und L.STEPHENSEN,
J. electrochem. Soc. 99, 504 (1952)
- 66) K.J.VETTER und K.ARNOLD,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 64, 244 (1960), spez. Abb.2 Kurve a

K.ARNOLD, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin,
1958, spez. Abb.10
- 67) K.J.VETTER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik.
Chem. 66, 577 (1962)
- 68) K.J.VETTER, Second International Symposium on
Passivity, Toronto, 1962
J. electrochem. Soc. 110, 597 (1963)

Diese Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem, Faradayweg 4-6 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Vetter durchgeführt.

Zu tiefem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. K. Vetter verpflichtet. Durch sein ständiges Interesse und seine Unterstützung wurde die Arbeit weitgehendst gefördert.

L e b e n s l a u f

Am 22. Dezember 1930 wurde ich als Sohn des Kraftfahrers Hugo Arnold und seiner Ehefrau Emmi, geb. Altenburg, in Leipzig geboren. Von Ostern 1937 bis Herbst 1941 besuchte ich die Volksschule in Leipzig, vom Herbst 1941 bis Herbst 1943 die Mittelschule und anschließend die Oberschule in Leipzig, die ich nach Ablegung der Reifeprüfung im Juli 1949 verließ. Vom September 1949 bis April 1952 war ich als Neu-lehrer im sächsischen Schuldienst tätig.

Im Sommersemester 1952 wurde ich an der Freien Universität Berlin für das Fach Physik immatrikuliert. Im November 1954 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im Mai 1958 die Diplom-Hauptprüfung für Physik ab.

Nachdem ich mich schon in meiner Diplomarbeit "Elektro-chemische Untersuchung der Korrosion des passiven Nickels" unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Vetter mit Problemen der Passivität des Nickels beschäftigt hatte, begann ich im Sommer 1958 mit der vorliegenden Dissertation.

